

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

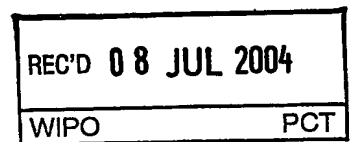
19.05.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 5 月 2 0 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 4 1 2 4 6  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 1 4 1 2 4 6 ]



出 願 人  
Applicant(s): 三井化学株式会社

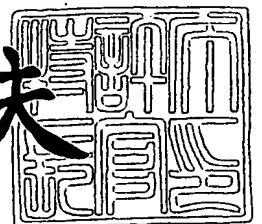
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2 0 0 4 年 6 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0002220

【提出日】 平成15年 5月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 松浦 貞彦

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 松川 直人

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 三谷 誠

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 斎藤 純治

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 藤田 照典

【特許出願人】

    【識別番号】 000005887

    【氏名又は名称】 三井化学株式会社

    【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005278

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

## 【書類名】 明細書

## 【発明の名称】

オレフィン重合用触媒および該オレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A-1) 下記一般式 (I) で表される第 4 族遷移金属化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物、

(A-2) 配位子としてシクロペンタジエニル骨格を有する第 4 族遷移金属化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物、並びに

(B) (B-1) 有機金属化合物、

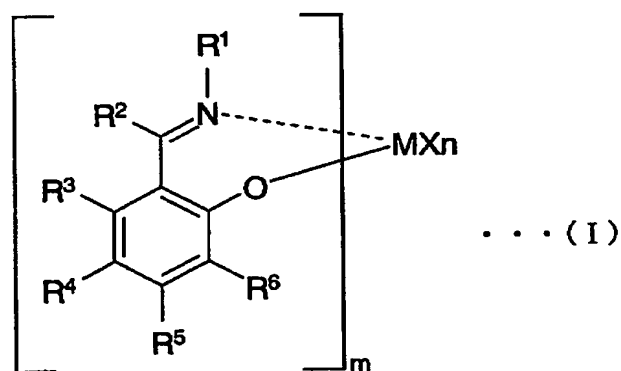
(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3) 遷移金属化合物 (A-1)、(A-2) と反応してイオン対を形成する化合物

から選ばれる少なくとも 1 種の化合物が

(C) 固体状担体に担持されていることを特徴とするオレフィン重合触媒。

## 【化 1】



〔式中、Mは周期律表第 4 族遷移金属原子を示し、mは、1～4 の整数を示し、 $R^1 \sim R^6$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの 2 個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。〕

また、 $m$ が2以上の場合には $R^1 \sim R^6$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく（但し、 $R^1$ 同士が結合されることはない）、

$n$ は、 $M$ の価数を満たす数であり、

$X$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 $n$ が2以上の場合には $X$ で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また $X$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。]

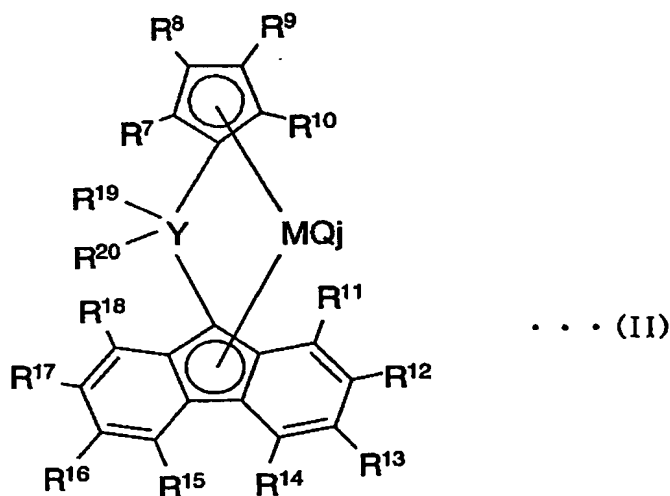
### 【請求項2】

前記(A-2)が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個有し、この二つのシクロペンタジエニル骨格同士が第14族原子を介して結合した第4族遷移金属化合物である請求項1に記載のオレフィン重合触媒。

### 【請求項3】

前記(A-2)が、下記一般式(II)で表される第4族遷移金属錯体である請求項1に記載のオレフィン重合触媒。

### 【化2】



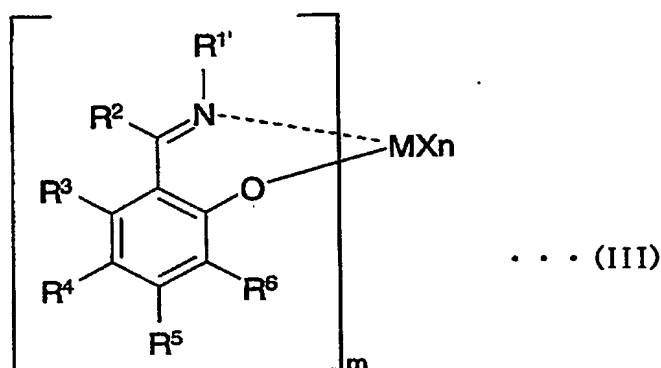
(式中、 $R^7 \sim R^{20}$ は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^7 \sim R^{20}$ までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、 $M$ は第4族遷移金属原子であり、 $Y$ は第14族原子であり、 $Q$ はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中

性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、 $j$  は 1 ～ 4 の整数である。 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ のうち少なくとも 1 つは無置換アリール基または置換アリール基であり、いずれも無置換アリール基または置換アリール基である場合、 $R^{19}$ と $R^{20}$ が同一でも異なっているもよい。)

【請求項 4】

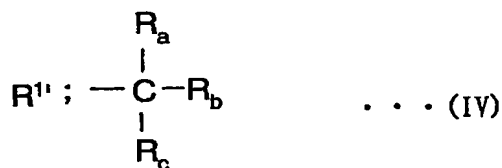
前記 (A-1) が下記一般式 (III) で表される第 4 族遷移金属化合物である請求項 1 に記載のオレフィン重合触媒。

【化 3】



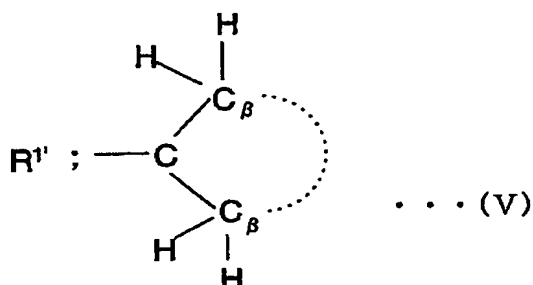
〔式中、 $M$ は周期律表第 4 族遷移金属原子を示し、 $m$ は、1 ～ 4 の整数を示し、 $R^{1'}$ は、下記一般式 (IV) または (V) で表され、 $R^2 \sim R^6$ は、互いに同一でも異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの 2 個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。また、 $m$ が 2 の場合には $R^2 \sim R^6$ で示される基のうち 2 個の基が連結されていてもよく (但し、 $R^{1'}$ 同士が結合されることはない)。  $n$ は、 $M$ の価数を満たす数であり、 $X$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 $n$ が 2 以上の場合は、 $X$ で示される複数の基は互いに同一でも異なっているもよく、また $X$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成していてもよい。〕

## 【化4】



(式中、 $R_a$ は水素原子、脂肪族炭化水素基または脂環族炭化水素基を示し、 $R_b$ 、 $R_c$ は水素原子あるいはメチル基を示し、互いに同一でも異なってもよい)

## 【化5】



(式中、破線は2つの $C_\beta$ が直接結合するか、炭素数1以上の炭化水素基により、2つの $C_\beta$ と結合していることを示す)

## 【請求項5】

前記(A-1)が請求項4に記載の第4族遷移金属化合物であり、かつ前記(A-2)が請求項3に記載の第4族遷移金属化合物である請求項1に記載のオレフィン重合触媒。

## 【請求項6】

請求項1ないし5に記載のオレフィン重合用触媒の存在下に少なくとも1種以上のオレフィンを重合または共重合することを特徴とするオレフィンの重合方法。

## 【請求項7】

請求項1ないし5に記載のオレフィン重合用触媒の存在下にエチレンと $\alpha$ -オレフィンを共重合することを特徴とするオレフィンの重合方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

**【発明が属する技術分野】**

本発明は新規なオレフィン重合用触媒および該オレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものであり、詳しくは、特開平11-315109号公報に記載の一般式(I)で表されるサリチルアルドイミン配位子を有する第4族遷移金属化合物とシクロペンタジエニル配位子を有する第4族遷移金属化合物をそれぞれ少なくとも1種以上と有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物、および遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とが固体状担体に担持されているオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンは、炭素と水素からなる環境にやさしいクリーンな材料であり加工成形性や物性に優れている。この特性から、自動車、電気機器部品、食品包装、飲料・化粧品・医療用容器、土木、農業資材など幅広い分野に用いられており、さらに近年ポリオレフィンに対する物性の要求が多様化しており、様々な特性を持つポリオレフィンが望まれている。また、生産性の更なる向上も望まれている。

**【0003】**

従来からエチレン重合体、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体などのオレフィン重合体を製造するための触媒として、チタン化合物と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、およびバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒が知られている。

近年においては、高い重合活性でオレフィン重合体を製造することのできる触媒としてシクロペンタジエニル基を有するメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物（アルミノキサン）とからなるメタロセン系触媒が知られるようになり、さらに最近では、ジイミン構造の配位子を持った遷移金属化合物からなる新規な触媒系が提案されている（国際公開特許第9623010号参照）。

**【0004】**

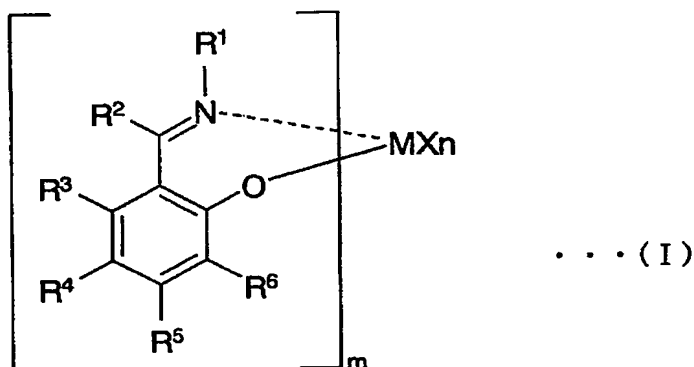
最近、本願発明者らは新規なオレフィン重合触媒として、特開平11-315



109号公報として、一般式(I)で表されるサリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物を提案した。

【0005】

【化6】



【0006】

この遷移金属化合物は、合成が容易であり、かつ高いエチレン重合性能を有し、さらには配位子の構造変換により分子量、共重合性などの重合性能の制御が可能である。

一方で、具体的なポリオレフィンの製造プロセスに関していえば、例えば高密度ポリエチレンは、従来チーグラ型触媒を用いる低圧法により製造され、通常スラリー重合法により製造されてきた。このような高密度ポリエチレンのうち、成形性及び物性を制御する目的で任意の分子量分布を有する高密度ポリエチレンを製造する際には、重合を多段で行い、通常各段において生成する重合体の分子量及び密度を制御して重合を行っている。具体的には、低分子量ポリエチレン重合工程と高分子量ポリエチレン重合工程からなる多段スラリー重合工程から構成されているが、このプロセスの場合、工程が多段であること、低分子量ポリエチレン生成工程において大量の水素を使用するといった、プロセス及びコスト的な面で不利となっている。

【0007】

本発明者は、上記のような多段重合法による高密度ポリエチレンのプロセス合理化について研究を行ったところ、特定のオレフィン重合用触媒を用いることにより、高密度ポリエチレンに代表されるような分子量分布が二峰性 (bi-modal)

、あるいは多峰性 (multi-modal) を示すポリオレフィンを単段でしかも高活性で製造できることを見出して本発明を完成するに至った。

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような高密度ポリエチレン製造などに用いられている多段重合法の不利な点を鑑み、これまで多段重合で得られていた多峰性 (multi-modal) のポリオレフィンを単段でしかも高活性で製造できるオレフィン重合用触媒および該オレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

##### 【課題を解決するための手段】

本発明に係わるオレフィン重合触媒は、

(A-1) 下記一般式 (I) で表される第4族遷移金属化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、

(A-2) 配位子としてシクロペンタジエニル骨格を有する第4族遷移金属化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、並びに

(B) (B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3) 遷移金属化合物 (A-1)、(A-2) と反応してイオン対を形成する化合物

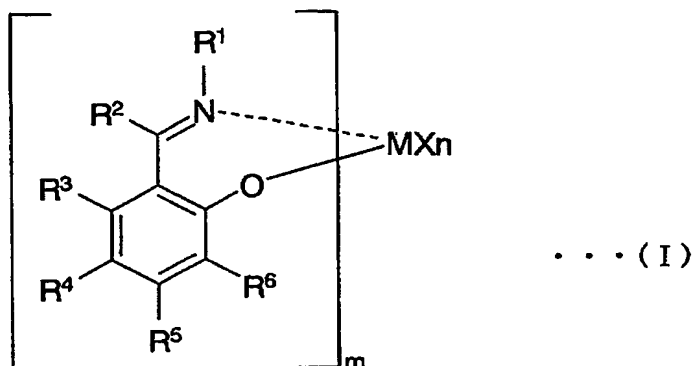
から選ばれる少なくとも1種の化合物が

(C) 固体状担体に担持されていることを特徴とするオレフィン重合触媒である

。

#### 【0009】

## 【化7】



〔式中、Mは周期律表第4族遷移金属原子を示し、mは、1～4の整数を示し、 $R^1 \sim R^6$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

また、mが2以上の場合には $R^1 \sim R^6$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく（但し、 $R^1$ 同士が結合されることはない）、

nは、Mの価数を満たす数であり、

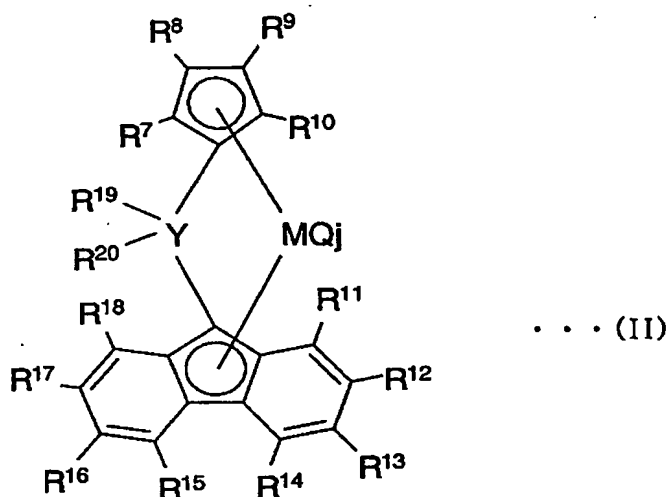
Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

]

また、前記(A-2)が、シクロペンタジエニル骨格有する配位子を2個有し、この二つのシクロペンタジエニル骨格同士が第14族原子を介して結合した第4族遷移金属化合物であるオレフィン重合触媒であり、さらには前記(A-2)が、下記一般式(II)で表される第4族遷移金属錯体であるオレフィン重合触媒である。

【0010】

## 【化 8】

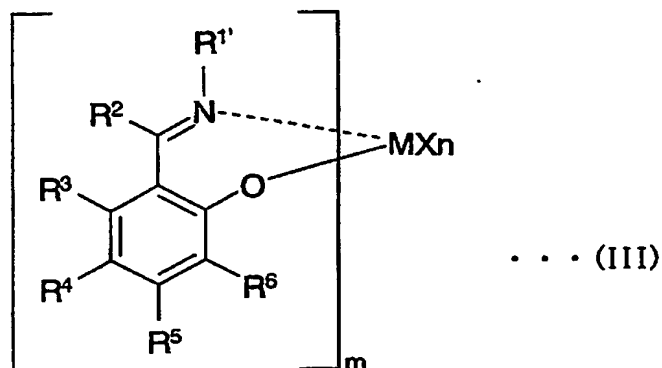


(式中、 $R^7 \sim R^{20}$ は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^7 \sim R^{20}$ までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、 $M$ は第4族遷移金属原子であり、 $Y$ は第14族原子であり、 $Q$ はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、 $j$ は1～4の整数である。 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ のうち少なくとも1つは無置換アリール基または置換アリール基であり、いずれも無置換アリール基または置換アリール基である場合、 $R^{19}$ と $R^{20}$ が同一でも異なってもよい。)

さらには、前記(A-1)が下記一般式(III)で表される第4族遷移金属化合物であるオレフィン重合触媒であり、

【0011】

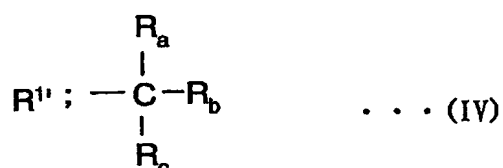
## 【化 9】



[式中、Mは周期律表第4族遷移金属原子を示し、mは、1～2の整数を示し、 $R^{1'}$ は、下記一般式(IV)または(V)で表され、 $R^2 \sim R^6$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。また、mが2の場合には $R^2 \sim R^6$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく(但し、 $R^{1'}$ 同士が結合されることはない)。nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。]

【0012】

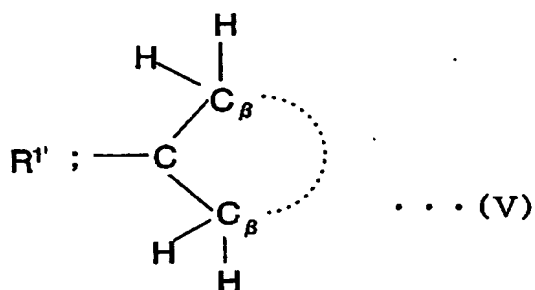
【化10】



(式中、 $R_a$ は水素原子、脂肪族炭化水素基または脂環族炭化水素基を示し、 $R_b$ 、 $R_c$ は水素原子あるいはメチル基を示し、互いに同一でも異なってもよい)

【0013】

【化11】



(式中、破線は2つのC $\beta$ が直接結合するか、炭素数1以上の炭化水素基により、2つのC $\beta$ と結合していることを示す)

#### 【0014】

より好ましくは、前記(A-1)が上記一般式(II)で表される第4族遷移金属化合物、かつ前記(A-2)が上記一般式(III)で表される第4族遷移金属化合物であるオレフィン重合触媒である。

これら前記(A-1)、(A-2)の第4族遷移金属化合物は、ポリエチレンの製造において、それぞれ低分子量ポリエチレン、高分子量ポリエチレンを製造する能力を有するオレフィン重合触媒であり、この両者を用いることにより、分子量分布が多峰性を示すポリオレフィンを製造することが可能となる。

また、本発明に係わるオレフィン重合方法は、上記のオレフィン重合用触媒の存在下に少なくとも1種以上のオレフィンを重合または共重合することを特徴とし、さらには上記記載のオレフィン重合用触媒の存在下にエチレンと $\alpha$ -オレフィンを共重合することを特徴としている

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明におけるオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

#### 【0016】

なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

#### 【0017】

本発明に係わるオレフィン重合触媒は、

(A-1) 下記一般式(I)で表される第4族遷移金属化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、

(A-2) 配位子としてシクロペンタジエニル骨格を有する第4族遷移金属化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、並びに

(B) (B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3) 遷移金属化合物 (A-1)、(A-2) と反応してイオン対を形成する化合物

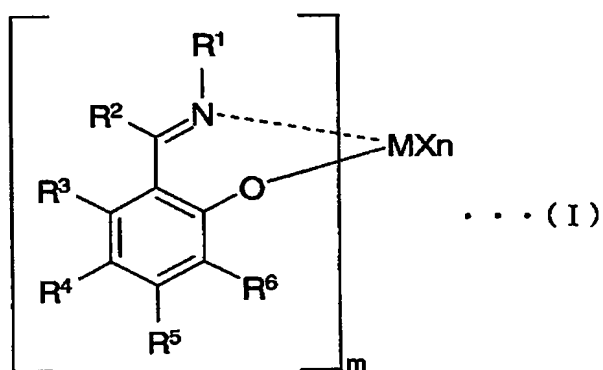
から選ばれる少なくとも 1 種の化合物が

(C) 固体状担体に担持されていることを特徴とするオレフィン重合触媒である

。

【0018】

【化12】



式中、Mは周期律表第4族遷移金属原子を示し、mは、1～4の整数を示し、 $R^1 \sim R^6$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

また、mが2以上の場合には $R^1 \sim R^6$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく（但し、 $R^1$ 同士が結合されることはない）、

nは、Mの価数を満たす数であり、

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成していてもよい。

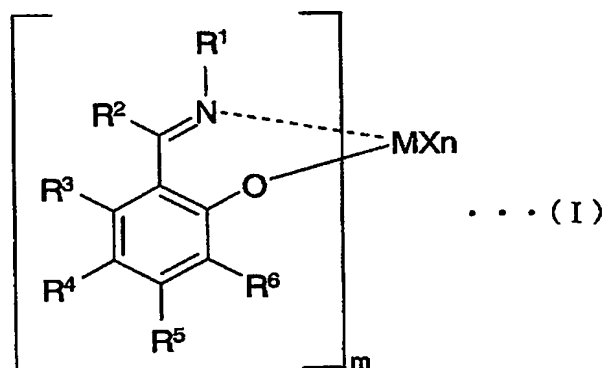
【0019】

以下、本発明について詳細に説明する。

(A-1) 下記一般式 (I) で表される第4族遷移金属化合物

【0020】

【化13】



(なお、N……Mは、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもしていなくてもよい。)

一般式 (I) 中、Mは周期表第4族遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

【0021】

mは、1～4の整数を示し、好ましくは2であ、nは、Mの価数を満たす数であり、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

また、mが2以上の場合にはR<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく (但し、R<sup>1</sup>同士が結合されることはない)

【0022】

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよい。



いてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

以下、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>を具体的に述べる。

#### 【0023】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基などの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル基、アリル基、イソプロペニル基などの炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル基、プロパルギル基など炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基などの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基などの炭素数5～30の環状不飽和炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；トリル基、iso-プロピルフェニル基、t-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジ-t-ブチルフェニル基などのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

#### 【0024】

上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、たとえば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロフェニル基、クロロフェニル基などの炭素原子数1～30、好ましくは1～20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、たとえば、ベンジル基、クミル基、2,2-ジフェニルエチル基、トリフェニルメチル基などのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

#### 【0025】

さらにまた、上記炭化水素基は、ヘテロ環式化合物残基；アルコシキ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシル基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などの酸素含有基；ア

ミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどの窒素含有基；ボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基などのホウ素含有基；メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシシル基、ジチオカルボキシシル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基などのイオウ含有基；ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファート基などのリン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を有していてもよい。

#### 【0026】

これらのうち、特に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基などの炭素原子数1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基またはアリーロキシ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などが好ましい。

#### 【0027】

酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基としては、上記例示したものと同様のものが挙げられる。

ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

## 【0028】

ケイ素含有基としては、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基など、具体的には、メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジメチル-*t*-ブチルシリル基、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリル基などが挙げられる。これらの中では、メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、トリフェニルシリル基などが好ましい。特にトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基が好ましい。炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシ基などが挙げられる。

## 【0029】

ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムおよびスズに置換したものが挙げられる。

次に上記で説明したR<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>の例について、より具体的に説明する。

## 【0030】

アルコキシ基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*t*-ブトキシ基などが挙げられる。

アルキルチオ基として具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基等が挙げられる。

アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、2,4,6-トリメチルフェノキシ基などが挙げられる。

アリールチオ基として具体的には、フェニルチオ基、メチルフェニルチオ基、ナフチルチオ基等が挙げられる。

## 【0031】

アシル基として具体的には、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、*p*-クロロベンゾイル基、*p*-メトキシベンゾイル基などが挙げられる。

エステル基として具体的には、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、メトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、p-クロロフェノキシカルボニル基などが挙げられる。

チオエステル基として具体的には、アセチルチオ基、ベンゾイルチオ基、メチルチオカルボニル基、フェニルチオカルボニル基などが挙げられる。

アミド基として具体的には、アセトアミド基、N-メチルアセトアミド基、N-メチルベンズアミド基などが挙げられる。

### 【0032】

イミド基として具体的には、アセトイミド基、ベンズイミド基などが挙げられる。アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。

イミノ基として具体的には、メチルイミノ基、エチルイミノ基、プロピルイミノ基、ブチルイミノ基、フェニルイミノ基などが挙げられる。

スルホンエステル基として具体的には、スルホン酸メチル基、スルホン酸エチル基、スルホン酸フェニル基などが挙げられる。

スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルホンアミド基、N-メチルスルホンアミド基、N-メチル-p-トルエンスルホンアミド基などが挙げられる。

### 【0033】

$R^1 \sim R^6$ は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

また、 $m$ が2以上の場合には、 $R^1 \sim R^6$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよい。さらに、 $m$ が2以上の場合には $R^1$ 同士、 $R^2$ 同士、 $R^3$ 同士、 $R^4$ 同士、 $R^5$ 同士、 $R^6$ 同士は、互いに同一でも異なってもよい。

$n$ は、 $M$ の価数を満たす数であり、具体的には0～5、好ましくは1～4、より好ましくは1～3の整数である。

### 【0034】

$X$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、

ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 $n$ が2以上の場合は、 $X$ で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また $X$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。以下、具体例を述べる

### 【0035】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、アイコシル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの炭素原子数が3～30のシクロアルキル基；ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基などのアルケニル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基などのアリールアルキル基；フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントリル基、フェナントリル基などのアリール基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数1～20の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。

これらのうち、炭素原子数が1～20のものが好ましい。

ヘテロ環式化合物残基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられる。

### 【0036】

酸素含有基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基；フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、ナフトキシ基などのアリーロキシ基；フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基などのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

### 【0037】

イオウ含有基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、メチルスルフォネート基、トリフルオロメタンスルフォネート基、フェニルスルフォネート基、ベンジルスルフォネート基、p-トルエンスルフォネート基、トリメチルベンゼンスルフォネート基、トリイソブチルベンゼンスルフォネート基、p-クロルベンゼンスルフォネート基、ペンタフルオロベンゼンスルフォネート基などのスルフォネート基；メチルスルフィネート基、フェニルスルフィネート基、ベンジルスルフィネート基、p-トルエンスルフィネート基、トリメチルベンゼンスルフィネート基、ペンタフルオロベンゼンスルフィネート基などのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0038】

窒素含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、アミノ基；メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基などのアルキルアミノ基；フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジナフチルアミノ基、メチルフェニルアミノ基などのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0039】

ホウ素含有基として具体的には、 $BR_4$ （Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられる。

リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン基、トリブチルホスフィン基、トリシクロヘキシルホスフィン基などのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン基、トリトリルホスフィン基などのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト基、エチルホスファイト基、フェニルホスファイト基などのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0040】

ケイ素含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが

挙げられ、具体的には、フェニルシリル基、ジフェニルシリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリトリルシリル基、トリナフチルシリル基などの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテル基などの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチル基などのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニル基などのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

#### 【0041】

ゲルマニウム含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。

スズ含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、より具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

ハロゲン含有基として具体的には、 $PF_6$ 、 $BF_4$ などのフッ素含有基、 $ClO_4$ 、 $SbCl_6$ などの塩素含有基、 $IO_4$ などのヨウ素含有基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0042】

アルミニウム含有基として具体的には、 $AlR_4$ （ $R$ は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

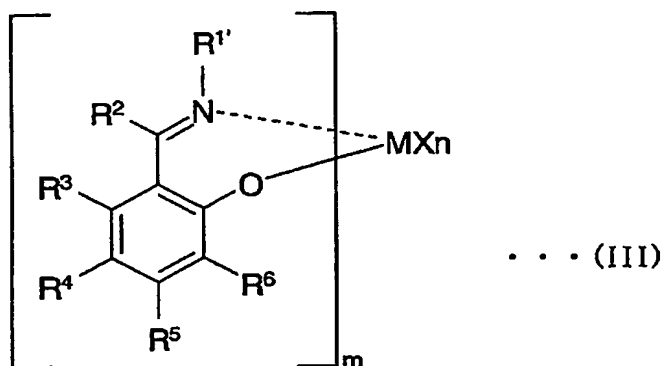
なお、 $n$ が2以上の場合は、 $X$ で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また $X$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

#### 【0043】

本発明において、(A-1) 前記一般式 (I) で表される第4族遷移金属化合物として、好ましくは下記一般式 (III) で表される第4族遷移金属錯体である。

#### 【0044】

## 【化 14】



式中、Mは周期律表第4族遷移金属原子を示し、mは、1～4の整数を示し、R<sup>1'</sup>は、下記一般式 (IV) または (V) で表され、R<sup>2</sup>～R<sup>6</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。また、mが2の場合にはR<sup>2</sup>～R<sup>6</sup>で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく（但し、R<sup>1'</sup>同士が結合されることはない）。nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成していてもよい。

## 【0045】

## 【化 15】

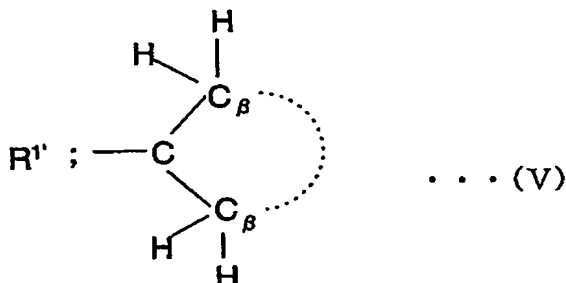


（式中、R<sub>a</sub>は水素原子、脂肪族炭化水素基または脂環族炭化水素基を示し、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>は水素原子あるいはメチル基を示し、互いに同一でも異なってもよい



【0046】

【化16】



(式中、破線は2つのC<sub>β</sub>が直接結合するか、炭素数1以上の炭化水素基により、2つのC<sub>β</sub>と結合していることを示す)

【0047】

R<sup>1'</sup>は、脂肪族炭化水素基あるいは脂環族炭化水素基であり、たとえば炭素原子数が1～30のものが挙げられる。具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、tert-アミル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、1,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、n-ヘプチル、1-メチルヘキシル、n-オクチル、1,5-ジメチルヘキシル、2-エチルヘキシル、1-メチルヘプチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ペンタデシル、n-ヘキサデシル、n-ヘプタデシル、n-オクタデシル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-tert-ブチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロドデシル、アダマンチル、メチレンシクロプロピル、メチレンシクロブチル、メチレンシクロペンチル、メチレンシクロヘキシル、1-シクロヘキシルエチルなどであり、これらの中で、R<sup>1'</sup>は、メチル、エチル、n-プロピル、n-ヘキシル、n-オクタデシル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、4-tert-ブチルシクロヘキシル、メチレンシクロヘキシル、イソプロピル、1-メチルヘキシル、1,5-ジメチルヘキシルなどが好ましく、4-tert-ブチルシクロヘキシル、メチレンシクロヘキシル、イソプロピル、1-メチルヘキシル、1,5-ジメチルヘキシルが特に好ましい。

## 【0 0 4 8】

以下、 $R^2 \sim R^6$ を具体的に述べる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基などの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル基、アリル基、イソプロペニル基などの炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル基、プロパルギル基など炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基などの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基などの炭素数5～30の環状不飽和炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；トリル基、*iso*-プロピルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、*ジ*-*t*-ブチルフェニル基などのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

## 【0 0 4 9】

上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、たとえば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロフェニル基、クロロフェニル基などの炭素原子数1～30、好ましくは1～20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、たとえば、ベンジル基、クミル基、2, 2-ジフェニルエチル基、トリフェニルメチル基などのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

## 【0 0 5 0】

さらにまた、上記炭化水素基は、ヘテロ環式化合物残基；アルコシキ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシル基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などの酸素含有基；アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ

基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどの窒素含有基；ボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基などのホウ素含有基；メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシル基、ジチオカルボキシル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基などのイオウ含有基；ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファート基などのリン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を有していてもよい。

#### 【0051】

これらのうち、特に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基などの炭素原子数1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基またはアリーロキシ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などが好ましい。

#### 【0052】

酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基としては、上記例示したものと同様のものが挙げられる。

ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

#### 【0053】

ケイ素含有基としては、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基など、具体的には、メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジメチル-*t*-ブチルシリル基、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリル基などが挙げられる。これらの中では、メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、トリフェニルシリル基などが好ましい。特にトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基が好ましい。炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシ基などが挙げられる。

ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムおよびスズに置換したものが挙げられる。

#### 【0054】

次に上記で説明した $R^2 \sim R^6$ の例について、より具体的に説明する。

アルコキシ基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*t*-ブトキシ基などが挙げられる。

アルキルチオ基として具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基等が挙げられる。

アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、2,4,6-トリメチルフェノキシ基などが挙げられる。

#### 【0055】

アリールチオ基として具体的には、フェニルチオ基、メチルフェニルチオ基、ナフチルチオ基等が挙げられる。

アシル基として具体的には、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、*p*-クロロベンゾイル基、*p*-メトキシベンゾイル基などが挙げられる。

エステル基として具体的には、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、メトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、*p*-クロロフェノキシカルボニル基

などが挙げられる。

チオエステル基として具体的には、アセチルチオ基、ベンゾイルチオ基、メチルチオカルボニル基、フェニルチオカルボニル基などが挙げられる。

#### 【0056】

アミド基として具体的には、アセトアミド基、N-メチルアセトアミド基、N-メチルベンズアミド基などが挙げられる。

イミド基として具体的には、アセトイミド基、ベンズイミド基などが挙げられる。アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。

イミノ基として具体的には、メチルイミノ基、エチルイミノ基、プロピルイミノ基、ブチルイミノ基、フェニルイミノ基などが挙げられる。

スルホンエステル基として具体的には、スルホン酸メチル基、スルホン酸エチル基、スルホン酸フェニル基などが挙げられる。

スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルホンアミド基、N-メチルスルホンアミド基、N-メチル-p-トルエンスルホンアミド基などが挙げられる。

#### 【0057】

$R^2 \sim R^6$ は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

また、 $m$ が2以上の場合には、 $R^2 \sim R^6$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよい。さらに、 $m$ が2以上の場合には $R^2$ 同士、 $R^3$ 同士、 $R^4$ 同士、 $R^5$ 同士、 $R^6$ 同士は、互いに同一でも異なってもよい。

$n$ は、 $M$ の価数を満たす数であり、具体的には0～5、好ましくは1～4、より好ましくは1～3の整数である。

#### 【0058】

$X$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 $n$ が2以上の場合、 $X$ で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよい。

いてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

#### 【0059】

以下、具体例を述べる

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基としては、前記 $R^2 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、アイコシル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの炭素原子数が3～30のシクロアルキル基；ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基などのアルケニル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基などのアリールアルキル基；フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントリル基、フェナントリル基などのアリール基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数1～20の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。

#### 【0060】

これらのうち、炭素原子数が1～20のものが好ましい。

ヘテロ環式化合物残基としては、前記 $R^2 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられる。

酸素含有基としては、前記 $R^2 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基；フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、ナフトキシ基などのアリーロキシ基；フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基などのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0061】

イオウ含有基としては、前記 $R^2 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、メチルスルフォネート基、トリフルオロメタンスルフォネート基

、フェニルスルフォネート基、ベンジルスルフォネート基、p-トルエンスルフォネート基、トリメチルベンゼンスルフォネート基、トリイソブチルベンゼンスルフォネート基、p-クロルベンゼンスルフォネート基、ペンタフルオロベンゼンスルフォネート基などのスルフォネート基；メチルスルフィネート基、フェニルスルフィネート基、ベンジルスルフィネート基、p-トルエンスルフィネート基、トリメチルベンゼンスルフィネート基、ペンタフルオロベンゼンスルフィネート基などのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0062】

窒素含有基として具体的には、前記 $R^2 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、アミノ基；メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基などのアルキルアミノ基；フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジナフチルアミノ基、メチルフェニルアミノ基などのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0063】

ホウ素含有基として具体的には、 $BR_4$ （Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられる。

リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン基、トリブチルホスフィン基、トリシクロヘキシルホスフィン基などのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン基、トリトリルホスフィン基などのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト基、エチルホスファイト基、フェニルホスファイト基などのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0064】

ケイ素含有基として具体的には、前記 $R^2 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、フェニルシリル基、ジフェニルシリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリシクロヘキシルシリル

ル基、トリフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリトリルシリル基、トリナフチルシリル基などの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテル基などの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチル基などのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニル基などのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

ゲルマニウム含有基として具体的には、前記 $R^2 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。

#### 【0065】

スズ含有基として具体的には、前記 $R^2 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、より具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

ハロゲン含有基として具体的には、 $PF_6$ 、 $BF_4$ などのフッ素含有基、 $ClO_4$ 、 $SbCl_6$ などの塩素含有基、 $IO_4$ などのヨウ素含有基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

アルミニウム含有基として具体的には、 $AlR_4$ （ $R$ は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0066】

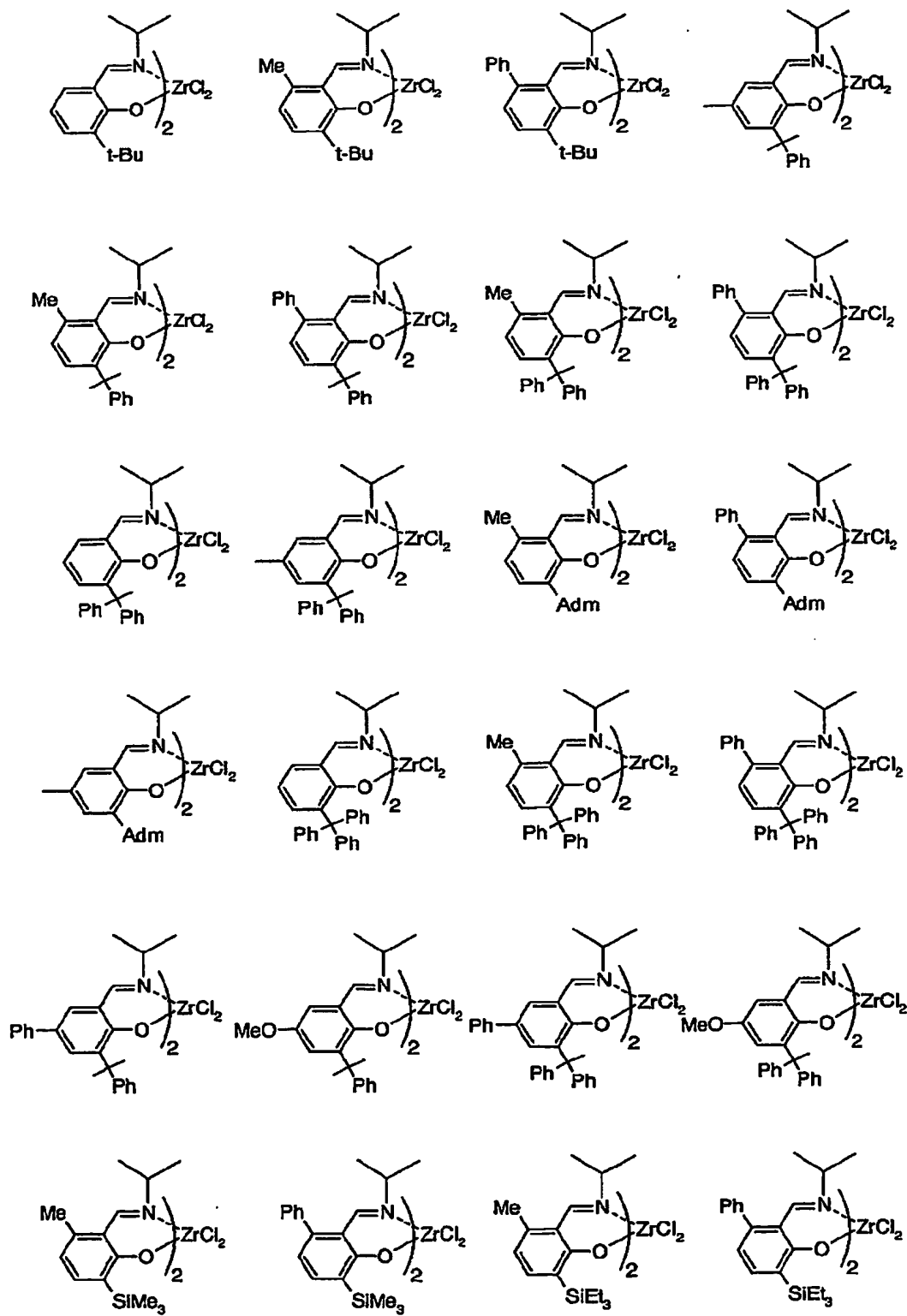
なお、 $n$ が2以上の場合は、 $X$ で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また $X$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

以下に、上記一般式(III)で表される第4族遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

#### 【0067】

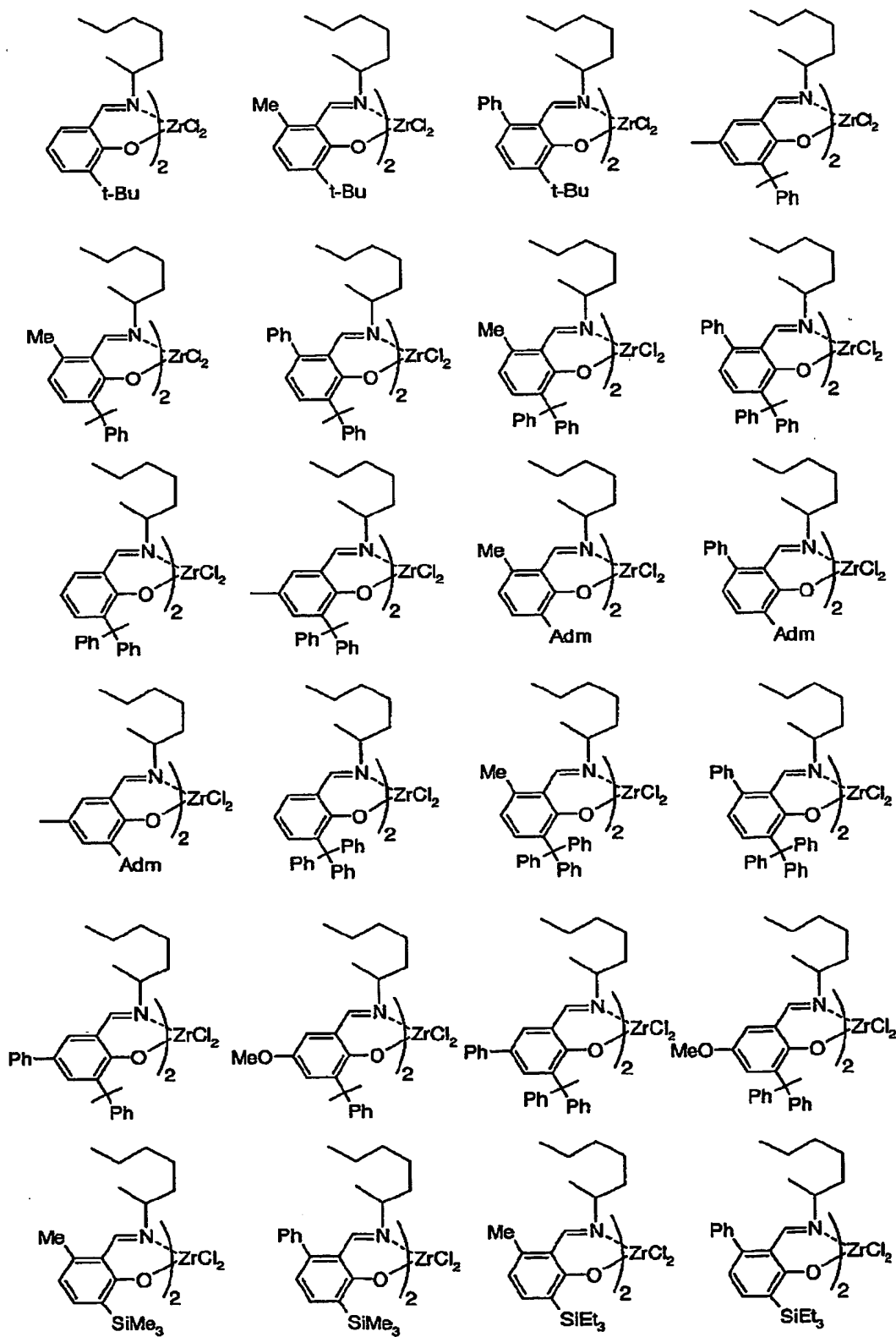


【化17】



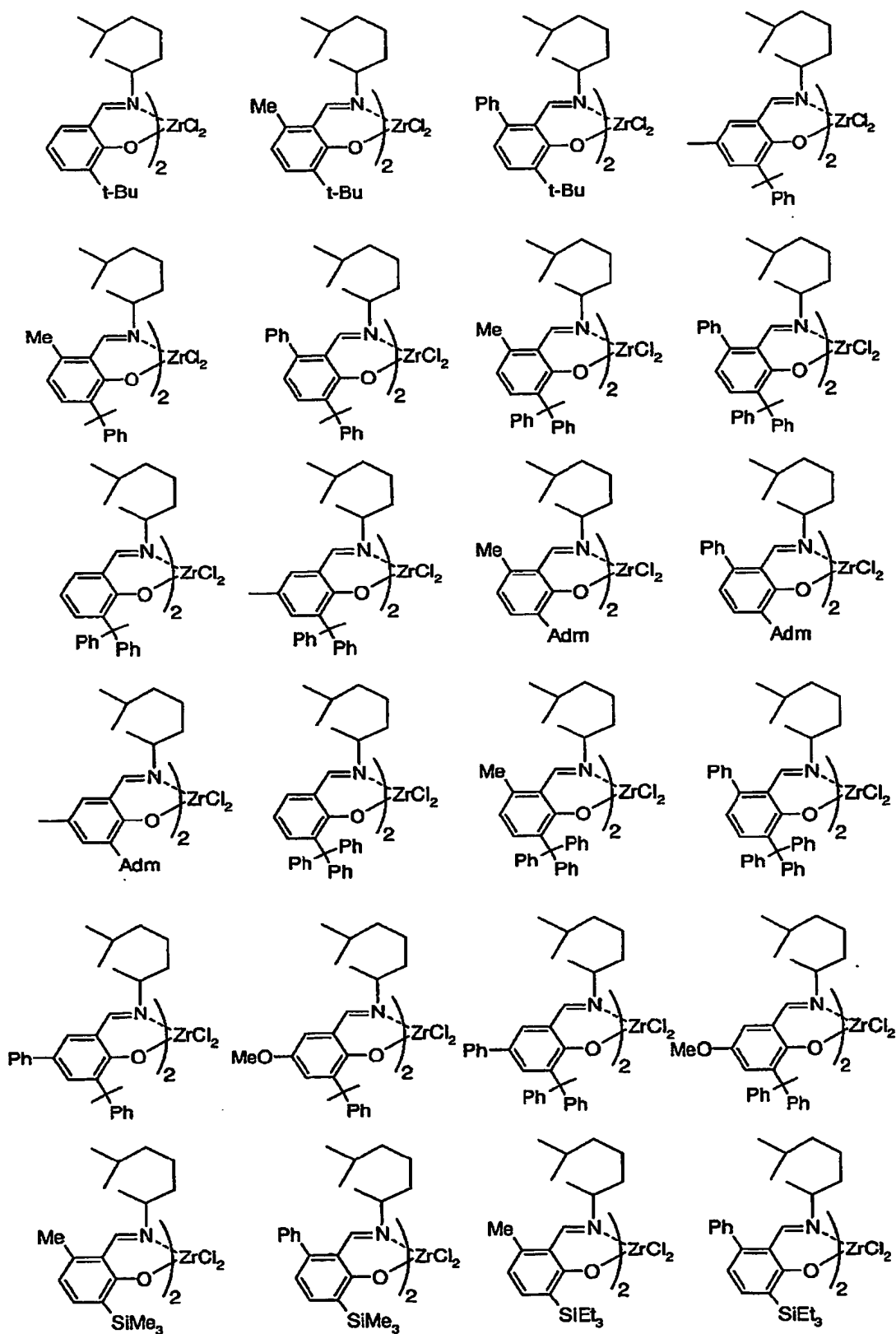
【0068】

## 【化 18】



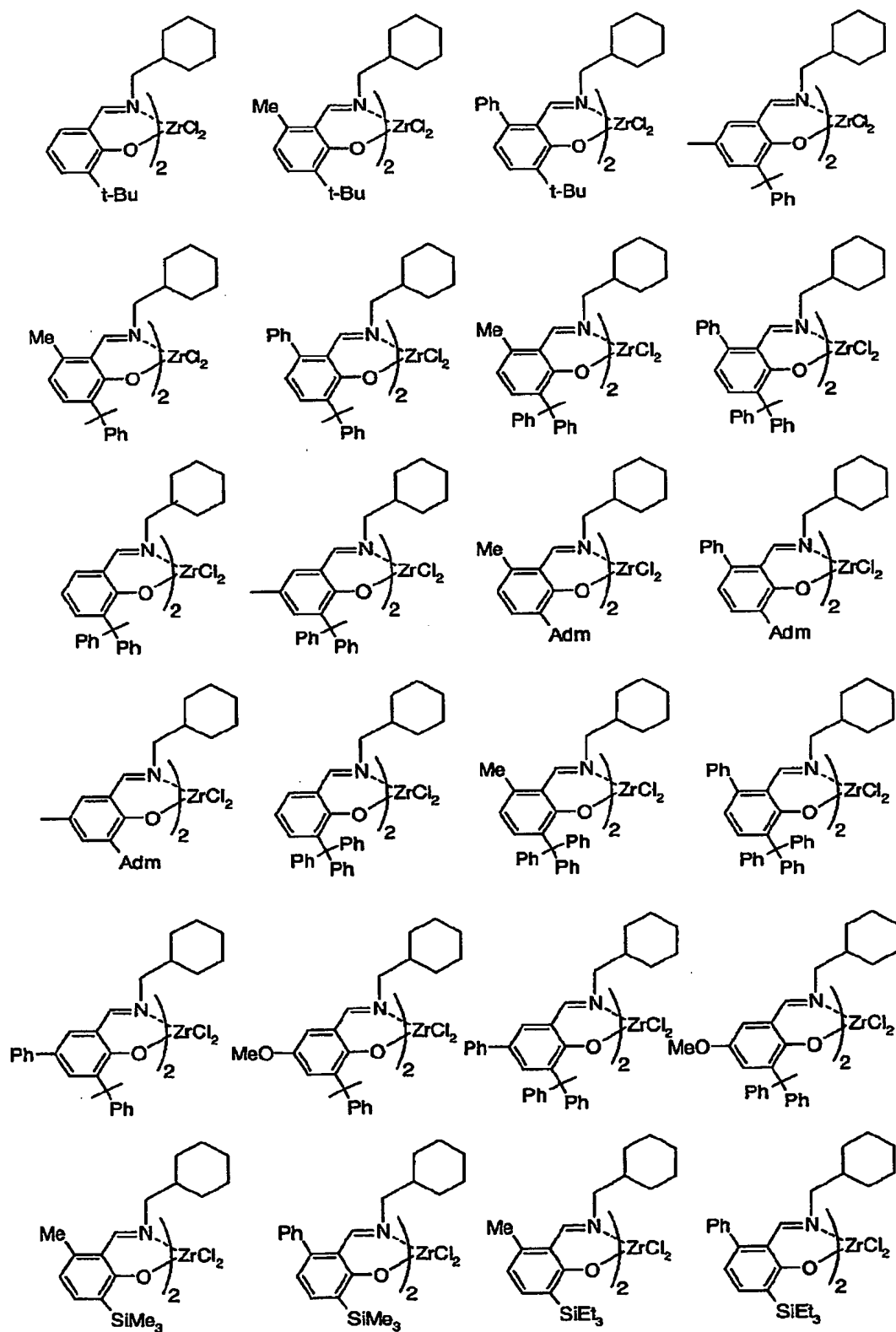
【0069】

## 【化 19】



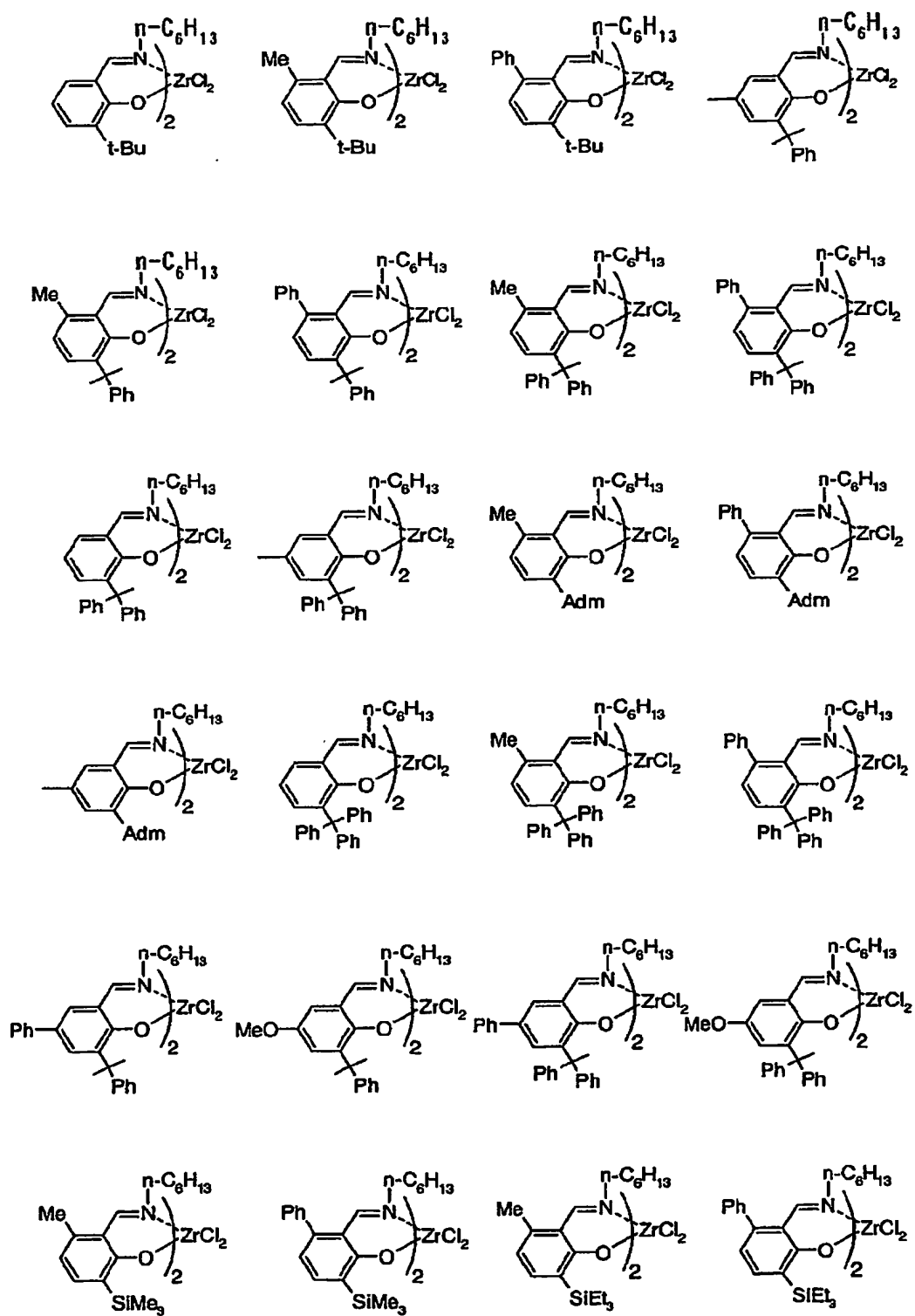
【0070】

【化20】



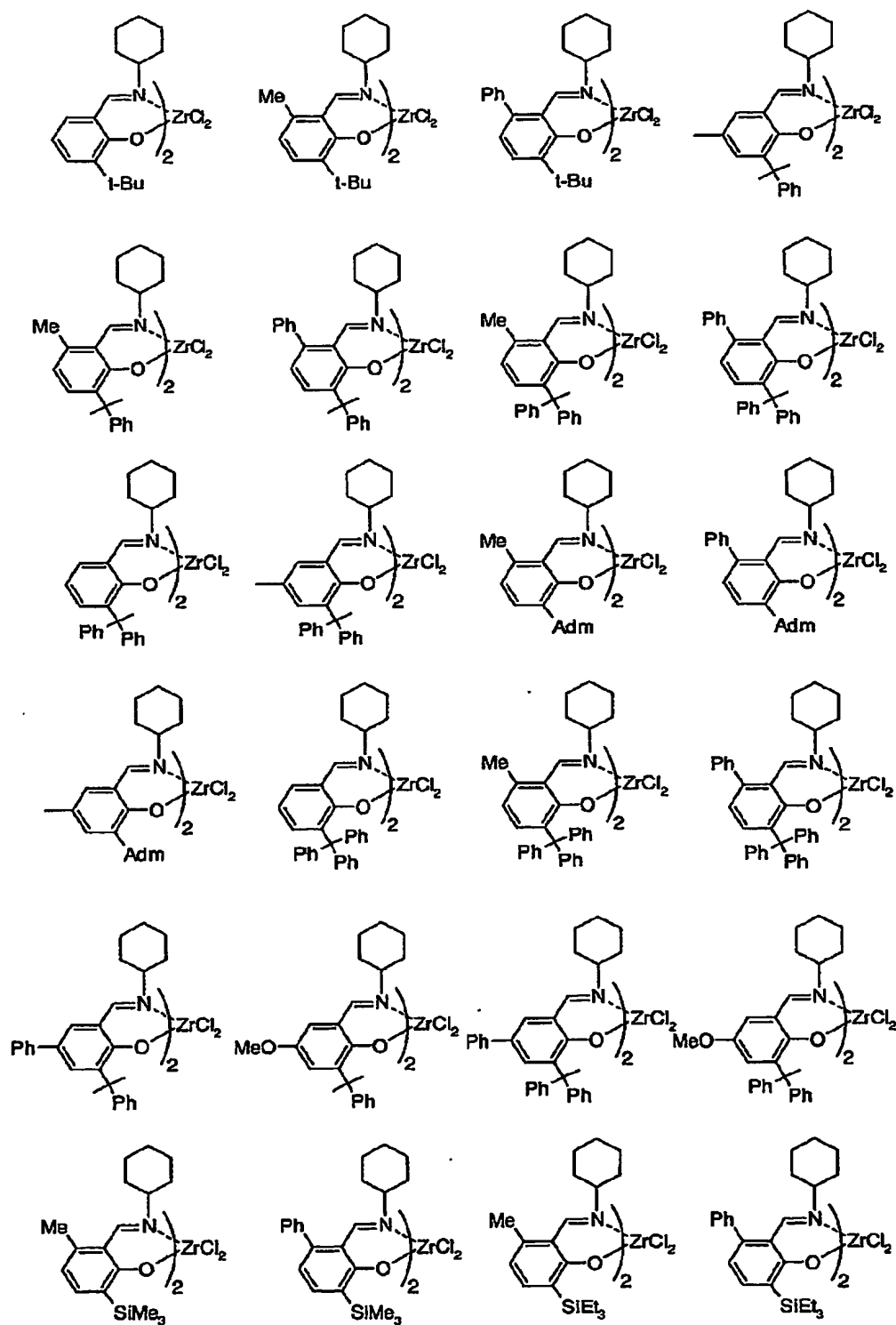
【0071】

【化21】



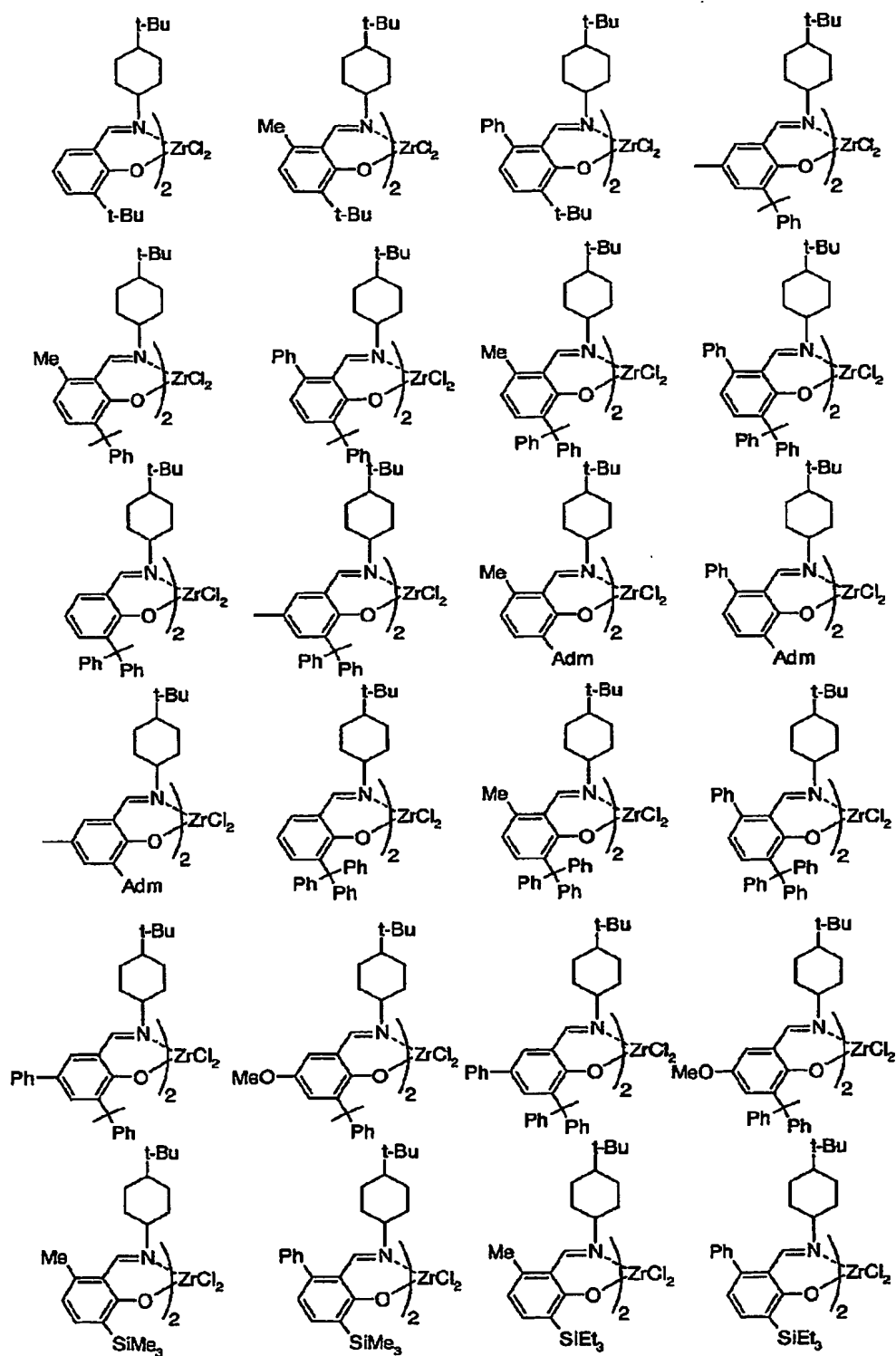
【0072】

【化22】



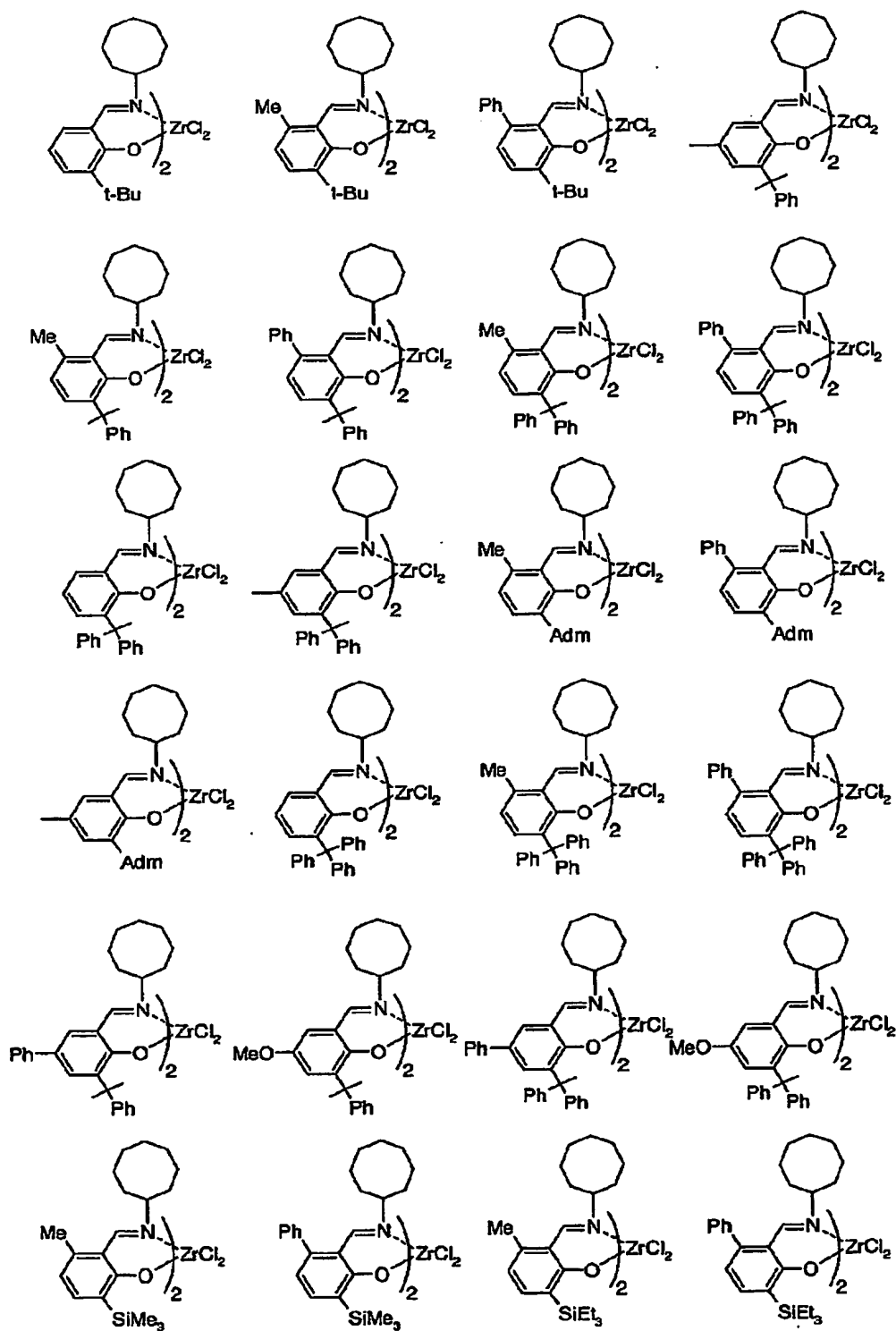
【0073】

【化 23】



【0074】

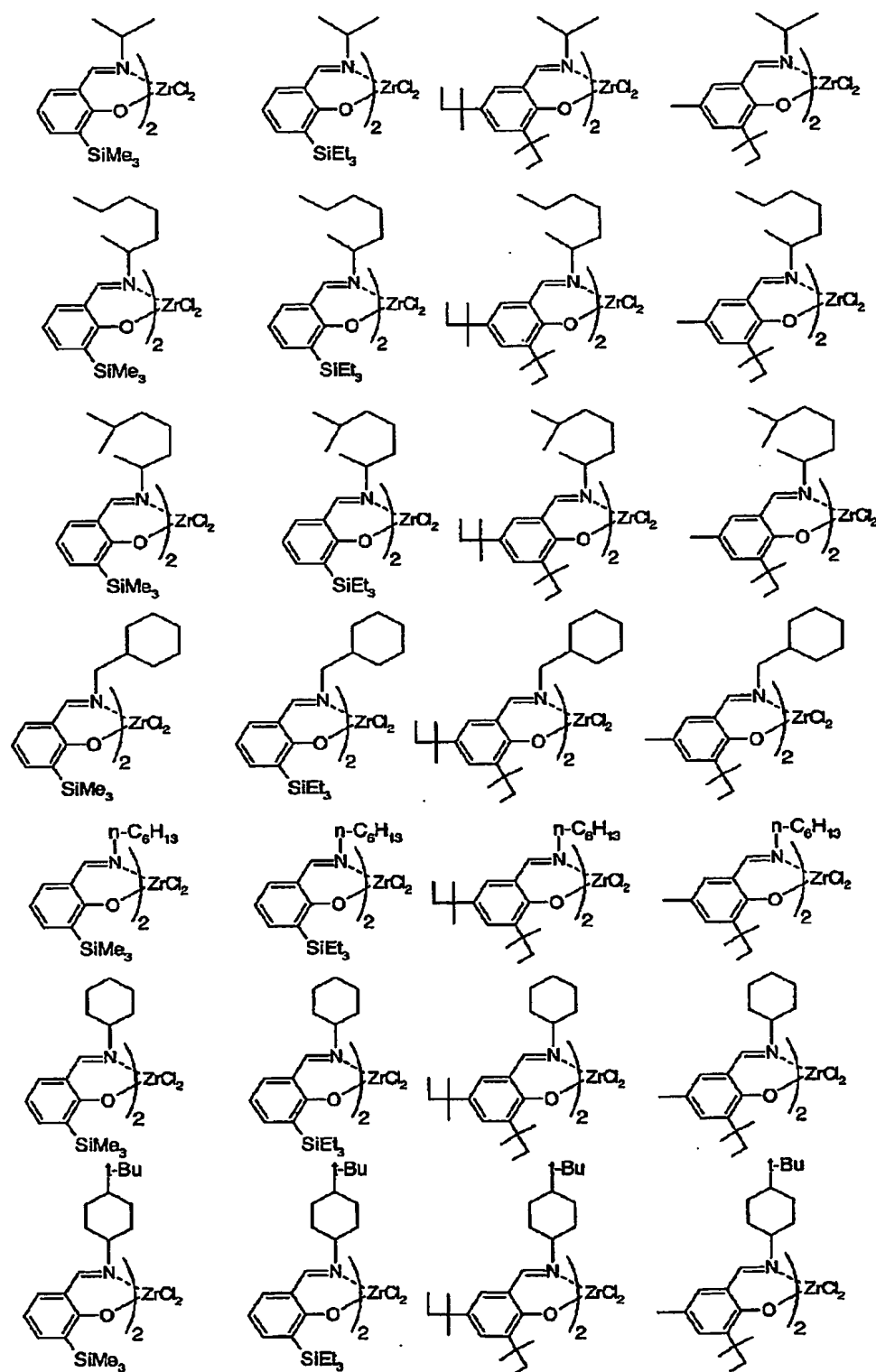
## 【化 24】



## 【0075】

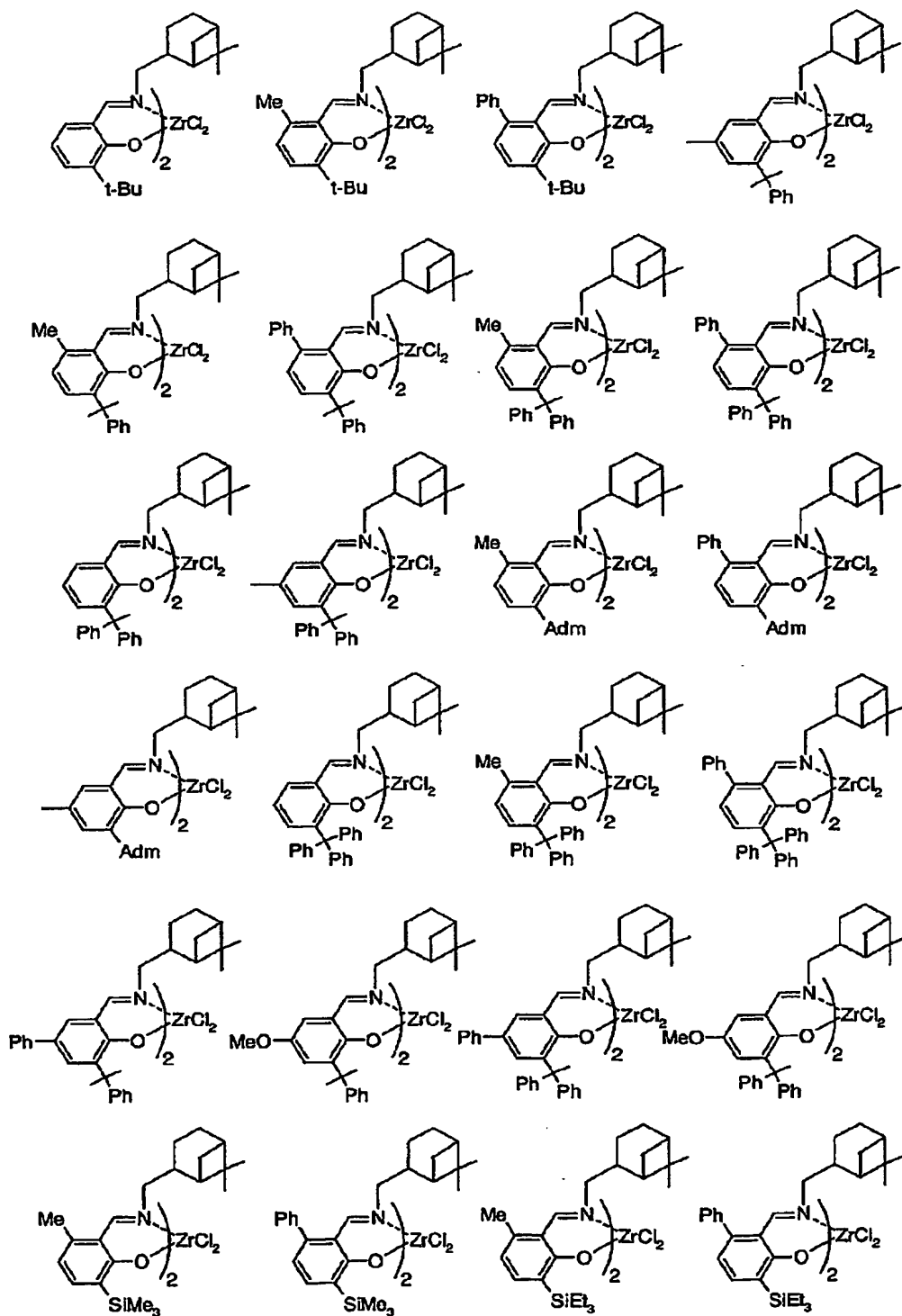


【化 25】



【0076】

## 【化 26】



なお、上記例示中、Meはメチル基を、Etはエチル基を、tBuはt-ブチル基を、Phはフェニル基を示す。

本発明では、上記のような化合物において、ジルコニウム金属をチタン、ハフ

ニウムなどのジルコニウム以外の金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

#### 【0077】

このような遷移金属化合物 (A-1) の製造方法は、特に限定されることなく、たとえば以下のようにして製造することができる。

#### 【0078】

まず、遷移金属化合物 (A-1) を構成する配位子は、サリチルアルデヒド類化合物を、式  $R^1-NH_2$  の第1級アミン類化合物 ( $R^1$  は前記一般式 (I) における  $R^1$  と同義である。)、例えばアルキルアミン類化合物と反応させることにより得られる。具体的には、両方の出発化合物を溶媒に溶解する。溶媒としては、このような反応に一般的なものを使用できるが、なかでもメタノール、エタノール等のアルコール溶媒、またはトルエン等の炭化水素溶媒が好ましい。次いで、得られた溶液を室温から還流条件で、約1～48時間攪拌すると、対応する配位子が良好な収率で得られる。

#### 【0079】

配位子化合物を合成する際、触媒として、蟻酸、酢酸、トルエンスルホン酸等の酸触媒を用いてもよい。また、脱水剤として、モレキュラシーブス、硫酸マグネシウムまたは硫酸ナトリウムを用いたり、ディーンシュタークにより脱水を行うと、反応進行に効果的である。

#### 【0080】

次に、こうして得られた配位子を遷移金属M含有化合物と反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することができる。具体的には、合成した配位子を溶媒に溶解し、必要に応じて塩基と接触させてフェノキサイド塩を調製した後、金属ハロゲン化物、金属アルキル化物等の金属化合物と低温下で混合し、 $-78^{\circ}C$  から室温、もしくは還流条件下で、約1～48時間攪拌する。溶媒としては、このような反応に普通のものを使用できるが、なかでもエーテル、テトラヒドロフラン (THF) 等の極性溶媒、トルエン等の炭化水素溶媒などが好ましく使用される。また、フェノキサイド塩を調製する際に使用する塩基としては、*n*-ブチルリチウム等のリチウム塩、水素化ナトリウム等のナトリウム塩等の金属塩や

、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基が好ましいが、この限りではない。

#### 【0081】

また、化合物の性質によっては、フェノキサイド塩調製を経由せず、配位子と金属化合物とを直接反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することもできる。

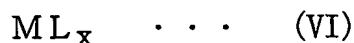
さらに、合成した遷移金属化合物中の金属Mを、常法により別の遷移金属と交換することも可能である。また、例えば $R^1 \sim R^6$ の何れかがHである場合には、合成の任意の段階において、H以外の置換基を導入することができる。

また、遷移金属化合物を単離せず、配位子と金属化合物との反応溶液をそのまま重合に用いることもできる。

#### 【0082】

(A-2) 配位子としてシクロペンタジエニル骨格を有する第4族遷移金属化合物

配位子としてシクロペンタジエニル骨格を有する周期表第4族の遷移金属化合物としては、下記一般式(VI)で表される化合物を例示することができる。



式中、Mは周期表第4族から選ばれる1種の遷移金属原子を示し、好ましくはジルコニウム、チタン又はハフニウムである。

#### 【0083】

xは、遷移金属の原子価であり、Lの個数を示す。Lは、遷移金属に配位する配位子又は基を示し、少なくとも1個のLは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、該シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、炭素原子数が1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ(aryloxy)基、トリアルキルシリル基、 $SO_3R$  (ただし、Rはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素原子数が1～8の炭化水素基)、ハロゲン原子、及び水素原子からなる群より選ばれる1種の基又は原子である。

#### 【0084】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、例えばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、ト

リメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基またはインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、3,6-ジメチルフルオレニル基、2,7-ジメチルフルオレニル基、3,6-ジメチルフルオレニル基、2,7-ジメチルフルオレニル基、オクタメチルオクタヒドロシクロペンタフルオレニル基、オクタメチルヒドロジベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基などを例示することができる。これらの基は、炭素原子数が1~20の(ハロゲン化)炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子などで置換されていてもよい。

#### 【0085】

上記一般式(VI)で表される化合物が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上含む場合、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士は、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基などの第14族原子を介して結合されていてもよい。このような化合物を架橋性メタロセン化合物と呼ぶ。一方、2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士が、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基などの第14族原子を介して結合されていない場合、このような化合物を非架橋性メタロセン化合物と呼ぶ。具体的には、非架橋性メタロセン化合物として、シクロペンタジエニルトリクロライド、シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、(シクロペンタジエニル)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジ

クロライド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド等を含むビス (ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ビス (1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド等を含むビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ビス (1, 3-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド等を含むビス (ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ビス (メチルエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ビス (1-メチル、3-n-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド等を含むビス (メチルプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ビス (1-メチル、3-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド等を含むビス (メチルブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライドなどが挙げられ、架橋性メタロセン化合物として、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (1-インデニル) チタニウムジクロライド、エチレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (ジ-tert-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5-ベンズインデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルエチレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルエチレンビス (2-メチル-4, 5-ベンズインデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルエチレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルエチレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル)

) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチル-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチル-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチル-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (メチル-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (メチル-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (メチル-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、シクロヘキシレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、シクロヘキシレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、シクロヘキシレン (メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、シクロヘキシレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、シクロヘキシレン (メチル-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、シクロヘキシレン (メチル-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、シクロヘキシレン (メチル-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジ (p-トリル) メチレン (シク

ロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (p-*t*-ブチルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (p-*t*-ブチルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (p-*t*-ブチルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (p-*n*-ブチルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (p-*n*-ブチルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (p-*n*-ブチルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (p-*n*-ブチルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (m-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (m-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (m-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (m-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジ (p-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (p-*t*-ブチルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジ (p-*t*-ブチルフェニル) メチレン(シ



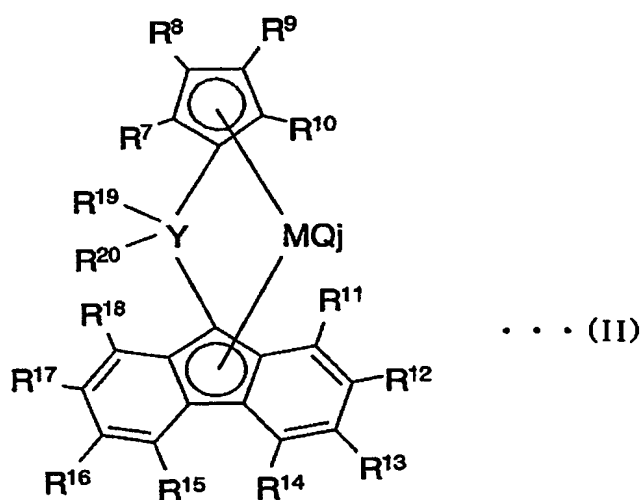
クロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロ  
ロリド、ジ(*p*-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*t*-ブチルフ  
ルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジ(*p*-イソプロピルフェニル)メチレン(シク  
ロペンタジエニル)(3, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリ  
ド、ジ(*p*-*t*-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-*t*-  
ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ビフェニル)メチレン(  
シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ビフェ  
ニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジ  
ルコニウムジクロリド、ジ(4-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2  
, 7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ビフェニル)メチ  
レン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウ  
ムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*t*-ブ  
チルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタ  
ジエニル)(2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、アダ  
マンチリデン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジ  
ルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニ  
ル)(2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメ  
チレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニ  
ウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*t*-  
ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(*p*-トリル)メチレン(シク  
ロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリ  
ド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレ  
ニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(3  
, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデ  
ン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウム  
ジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-*t*-ブチル  
フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シク  
ロペンタジエニル)(3, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリ  
ド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレ

ニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリ

デン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドなどを例示することができるが、本発明において、より好ましくは架橋性メタロセン化合物であり、特に好ましい架橋性メタロセン化合物として、以下の一般式(II)で表される第4族遷移金属錯体を挙げるができる。

【0086】

【化27】



(式中、 $R^7 \sim R^{20}$ は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^7 \sim R^{20}$ までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、 $M$ は第4族遷移金属原子であり、 $Y$ は第14族原子であり、 $Q$ はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、 $j$ は1～4の整数である

。R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>のうち少なくとも1つは無置換アリール基または置換アリール基であり、いずれも無置換アリール基または置換アリール基である場合、R<sup>19</sup>とR<sup>20</sup>が同一でも異なってもよい。)

#### 【0087】

具体的には、R<sup>7</sup>~R<sup>20</sup>の炭化水素基としては、炭素数1から20のアルキル基、炭素原子数7~20のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基などが挙げられる。例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、アリル(allyl)基、n-ブチル基、t-ブチル基、アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、ベンジル基、クミル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、N-メチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N-フェニルアミノ基などが挙げられる。

ケイ素含有基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基などを挙げることができる。

#### 【0088】

R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>が無置換アリール基あるいは置換アリール基で場合、具体的には、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの炭素原子数が6~30、好ましくは6~20のアリール基、あるいはトリル基、iso-プロピルフェニル基、t-ブチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジ-t-ブチルフェニル基などのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

#### 【0089】

シクロペンタジエニル配位子とフルオレニル配位子を結ぶ共有結合原子Yは第14族原子であり、炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子であり、アルキレ

ン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基などである。具体的には、例えば  $-C(C_6H_5)_2-$ 、 $-C(C_6H_5)(p-CH_3C_6H_5)-$ 、 $-C(p-CH_3C_6H_5)(p-CH_3C_6H_5)-$ 、 $-C(tert-BuC_6H_5)(tert-BuC_6H_5)-$ 、 $-SiC(C_6H_5)_2-$ 、 $-Si(C_6H_5)(p-CH_3C_6H_5)-$ 、 $-Si(p-CH_3C_6H_5)(p-CH_3C_6H_5)-$ 、 $-Si(tert-BuC_6H_5)(tert-BuC_6H_5)-$  などの炭素数が 6 ~ 20 の不飽和炭化水素基などから成る架橋部が挙げられる。

### 【0090】

Q はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれる。j は 1 ~ 4 の整数であり、j が 2 以上の時は、Q は互いに同一でも異なってもよい。

ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては前記と同様のものが挙げられる。

アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、t-ブトキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基、メシレート、トシレートなどのスルホネート基が挙げられる。

### 【0091】

孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類が挙げられる。Q は、少なくとも一つがハロゲンまたはアルキル基であることが好ましい。

### 【0092】

以下に、上記一般式 (II) で表される第 4 族遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(*p*-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレ

ニル) ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジ

クロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (p- t-ブチルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (p- t-ブチルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ- t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (p- t-ブチルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (p- t-ブチルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (p- n-ブチルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (p- n-ブチルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ- t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (p- n-ブチルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (p- n-ブチルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ- t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (m-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (m-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ- t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (m-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ (m-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ- t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジル

コニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、(p-トリル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、(p-トリル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、(p-tert-ブチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-tert-ブチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-tert-ブチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロ



リド、(p-t-ブチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-n-エチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-n-エチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-n-エチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-n-エチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(4-ビフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(4-ビフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(4-ビフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(4-ビフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドを例示することができる。ただし、本発明の架橋メタロセン化合物は、上記の例示化合物に何ら限定されるものではなく、請求項記載の要件を満たす全ての化合物を包含するものである。

#### 【0093】

本発明の上記一般式(II)で表される架橋性メタロセン化合物は公知の方法によって製造可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法として例えば、本出願人によるW001/27174号公報が挙げられる。

#### 【0094】

次に、本発明のオレフィン重合用触媒において、(A-1)前記一般式(I)

で表わされる第4族遷移金属化合物、(A-2) 配位子としてシクロペンタジエニル骨格を有する第4族遷移金属化合物とともに用いられる(B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (B-3) 遷移金属化合物(A-1)、(A-2) と反応してイオン対を形成する化合物について順次詳説する。

## 【0095】

(B-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる(B-1) 有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

## 【0096】

(B-1a) 一般式  $R^a_m Al (OR^b)_n H_p X_q$

(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは  $0 < m \leq 3$ 、nは  $0 \leq n < 3$ 、pは  $0 \leq p < 3$ 、qは  $0 \leq q < 3$  の数であり、かつ  $m + n + p + q = 3$  である。)

で表される有機アルミニウム化合物。

## 【0097】

(B-1b) 一般式  $M^2 Al R^a_4$

(式中、 $M^2$  はLi、NaまたはKを示し、 $R^a$  は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。)

で表される周期表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

## 【0098】

(B-1c) 一般式  $R^a R^b M^3$

(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $M^3$  はMg、ZnまたはCdである。)

で表される周期表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

## 【0099】

前記(B-1a) に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物な

一般式  $R^a_m A 1 (O R^b)_{3-m}$

で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R a_m A l X_{3-m}$

(式中、R<sup>a</sup>は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは好ましくは0<m<3である。)

で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R a_m A l H_{3-m}$

(式中、R<sup>a</sup>は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、mは好ましくは2≦m<3である。)

で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^a_m A l (O R^b)_n X_g$

(式中、R<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは0<m≤3、nは0≤n<3、qは0≤q<3の数であり、かつm+n+q=3である。)

で表される有機アルミニウム化合物。

【0 1 0 0】

(B-1a) に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的には

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ*n*-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ *tert*-ブチルアルミニウム、トリ 2-メチルブチルアルミニウム、トリ 3-メチルブチルアルミニウム、トリ 2-メチルペンチルアルミニウム、トリ 3-メチルペンチルアルミニウム、トリ 4-メチルペ

ンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド； $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ （式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。）などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^{a2.5}Al(OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド）、エチルアルミニウムビス（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド）、ジイソブチルアルミニウム（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド）、イソブチルアルミニウムビス（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド）などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒ

ドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

#### 【0101】

また、(B-1a) に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

#### 【0102】

前記 (B-1b) に属する化合物としては、

$LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。

またその他にも、(B-1) 有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムプロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムプロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムプロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

#### 【0103】

また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

#### 【0104】

(B-1) 有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。

上記のような (B-1) 有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせで用いられる。

#### 【0105】

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる (B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平 2 - 7 8 6 8 7 号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

**【0106】**

従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第 1 セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

**【0107】**

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

**【0108】**

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記 (B-1a) に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

**【0109】**

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウム

が好ましく、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが特に好ましい。

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

#### 【0110】

アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

#### 【0111】

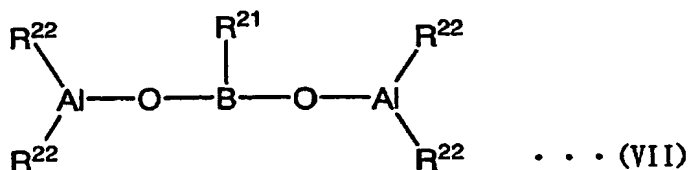
また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。

#### 【0112】

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式 (VI) で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることできる。

#### 【0113】

#### 【化28】



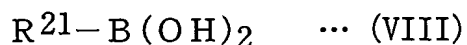
## 【0114】

式中、 $R^{21}$ は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。

$R^{22}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。

## 【0115】

前記一般式 (VII) で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式 (VIII) で表されるアルキルボロン酸と、



(式中、 $R^{21}$ は前記と同じ基を示す。)

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、 $-80^{\circ}\text{C}$ ～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。

## 【0116】

前記一般式 (VIII) で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、*n*-プロピルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、*n*-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3, 5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3, 5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

## 【0117】

このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記 (B-1a) 属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

## 【0118】

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。



## 【0119】

上記のような(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(B-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物 (A-1) 及び (A-2) と反応してイオン対を形成する化合物 (B-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」という。) としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

## 【0120】

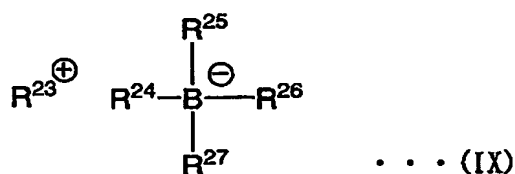
具体的には、ルイス酸としては、 $BR_3$  (Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。) で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3, 5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3, 5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

## 【0121】

イオン性化合物としては、たとえば下記一般式 (IX) で表される化合物が挙げられる。

## 【0122】

## 【化29】



## 【0123】

式中、 $R^{23+}$ としては、 $H^+$ 、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

## 【0124】

$R^{24} \sim R^{27}$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。

前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

## 【0125】

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；*N,N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N,N*-ジエチルアニリニウムカチオン、*N,N*-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどの*N,N*-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ（イソプロピル）アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

## 【0126】

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

## 【0127】

$R^{23+}$ としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、*N,N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N,N*-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

## 【0128】

またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。

#### 【0129】

トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（o,p-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（m,m-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（3,5-ジトリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素などが挙げられる。

#### 【0130】

N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

#### 【0131】

ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ（1-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

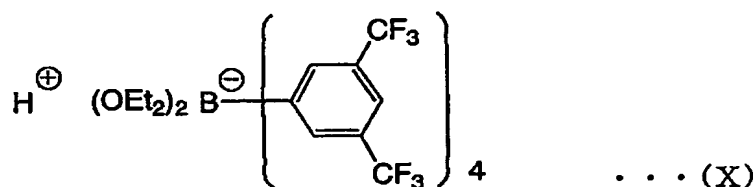
#### 【0132】

さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体

、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式 (X) または (XI) で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

【0133】

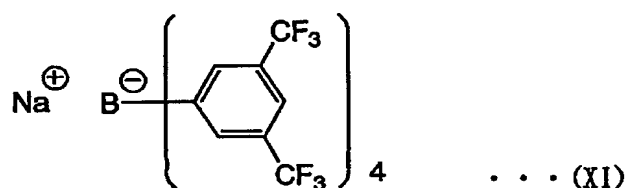
【化30】



(式中、Et はエチル基を示す。)

【0134】

【化31】



【0135】

ボラン化合物として具体的には、たとえば

デカボラン (14) ;

ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩; トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ドデカハイドライドドデカボレート) コバルト酸塩 (II I)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケル酸塩 (III) などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0136】

カルボラン化合物として具体的には、たとえば

4-カルバノナボラン (14)、1, 3-ジカルバノナボラン (13)、6, 9-

ジカルバデカボラン (1 4)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1, 3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1, 3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1, 3-ジメチル-1, 3-ジカルバノナボラン、7, 8-ジカルバウンデカボラン (1 3)、2, 7-ジカルバウンデカボラン (1 3)、ウンデカハイドライド-7, 8-ジメチル-8 7, 8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-1 1-メチル-2, 7-ジカルバウンデカボラン、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム ブロモ-1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 6-カルバデカボレート (1 4)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 6-カルバデカボレート (1 2)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 7-カルバウンデカボレート (1 3)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 7, 8-ジカルバウンデカボレート (1 2)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 2, 9-ジカルバウンデカボレート (1 2)、トリ (n-ブチル) アンモニウム ドデカハイドライド-8-メチル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム ウンデカハイドライド-8-エチル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム ウンデカハイドライド-8-ブチル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム ウンデカハイドライド-8-アリル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム ウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7, 8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム ウンデカハイドライド-4, 6-ジブロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；トリ (n-ブチル) アンモニウム ビス (ノナハイドライド-1, 3-ジカルバノナボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウム ビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウム ビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウム ビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウム ビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 銅酸塩 (III)、トリ (n-

ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 金酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガン酸塩 (IV)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

### 【0137】

ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素および錫から選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リントングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リントングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩、例えば周期表第1族または2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等との有機塩が使用できるが、この限りではない。

### 【0138】

上記のような (B-3) イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上

組み合せて用いられる。

本発明に係る遷移金属化合物を触媒とする場合、助触媒成分としてのメチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物 (B-2) とを併用すると、オレフィン化合物に対して非常に高い重合活性を示す。また助触媒成分としてトリフェニルカルボニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどのイオン化イオン性化合物 (B-3) を用いると良好な活性で非常に分子量の高いオレフィン重合体を得られる。

#### 【0139】

また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記第4族遷移金属化合物 (A-1) 及び (A-2) と、(B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (B-3) 遷移金属化合物 (A-1) 及び遷移金属化合物 (A-2) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物 (B) が、後述するような固体状担体 (C) に担持されて用いられる。

#### 【0140】

##### (C) 固体状担体

本発明で用いられる (C) 固体状担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

#### 【0141】

このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

多孔質酸化物として、具体的には  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$  など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$  などを使用することができる。これらのうち、 $\text{SiO}_2$  および/または  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を主成分とするものが好ましい。

#### 【0142】

なお、上記無機酸化物は、少量の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  などを含むことができる。

$\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支ない。

#### 【0 1 4 3】

このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $0.2 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 200 \mu\text{m}$ であって、比表面積が $50 \sim 1200 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3 \sim 3.0 \text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して使用される。

#### 【0 1 4 4】

無機塩化物としては、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{MnBr}_2$ 等が用いられる。無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によってを微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

#### 【0 1 4 5】

本発明で用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

#### 【0 1 4 6】

また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 $\text{CdCl}_2$ 型、 $\text{CdI}_2$ 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。

#### 【0 1 4 7】

このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリ



ナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

#### 【0148】

このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径 20 Å 以上の細孔容積が 0.1 cc/g 以上のものが好ましく、0.3~5 cc/g のものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径 20~3×10<sup>4</sup> Å の範囲について測定される。

#### 【0149】

半径 20 Å 以上の細孔容積が 0.1 cc/g より小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中の Al、Fe、Mg などの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

#### 【0150】

本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層

状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{ZrCl}_4$ などの陽イオン性無機化合物、 $\text{Ti(OR)}_4$ 、 $\text{Zr(OR)}_4$ 、 $\text{PO(OR)}_3$ 、 $\text{B(OR)}_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $\text{Si(OR)}_4$ 、 $\text{Al(OR)}_3$ 、 $\text{Ge(OR)}_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）などを加水分解して得た重合物、 $\text{SiO}_2$ などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

#### 【0151】

本発明で用いられる粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0152】

これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

#### 【0153】

有機化合物としては、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2～14の $\alpha$ -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される（共）重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

#### 【0154】

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物（A-1）及び（

A-2)、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)、固体状担体(C)と共に、必要に応じて後述するような特定の有機化合物成分(D)を含むこともできる。

#### 【0155】

##### (D) 有機化合物成分

本発明において、(D)有機化合物成分は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物としては、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等が挙げられるが、この限りではない。

#### 【0156】

アルコール類およびフェノール性化合物としては、通常、 $R^{28}-OH$ で表されるものが使用され、ここで、 $R^{28}$ は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基を示す。

#### 【0157】

アルコール類としては、 $R^{28}$ がハロゲン化炭化水素のものが好ましい。また、フェノール性化合物としては、水酸基の $\alpha, \alpha'$ -位が炭素数1～20の炭化水素で置換されたものが好ましい。

#### 【0158】

カルボン酸としては、通常、 $R^{29}-COOH$ で表されるものが使用される。 $R^{29}$ は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基を示し、特に、炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基が好ましい。

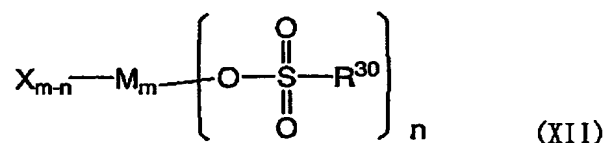
#### 【0159】

燐化合物としては、 $P-O-H$ 結合を有する燐酸類、 $P-OR$ 、 $P=O$ 結合を有するホスフェート、ホスフィンオキシド化合物が好ましく使用される。

スルホン酸塩としては、下記一般式(XII)で表されるものが使用される。

#### 【0160】

## 【化 3 2】



式中、Mは周期表1～14族の元素である。

R<sup>30</sup>は水素、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。

Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基である。

mは1～7の整数であり、nは1 ≤ n ≤ 7である。

## 【0161】

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

(1) 成分(A-1)及び成分(B)を担体(C)に担持した触媒成分、成分(A-2)及び成分(B)を担体(C)に担持した触媒成分を任意の順序で重合器に添加する方法。

(2) 成分(A-1)と成分(A-2)と成分(B)とを担体(C)に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

## 【0162】

上記(1)の方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてよい。

成分(B)が担持されている上記(1)及び(2)の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分(B)を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。

## 【0163】

また、上記(1)及び(2)の担体(C)に成分(A-1)、成分(A-2)および成分(B)が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

## 【0164】

上記(1)における成分(A-1)及び成分(B)の担体(C)への担持、あるいは成分(A-2)及び成分(B)の担体(C)への担持は公知の方法に準じて容易に行うことができる。また、上記(2)における成分(A-1)、成分(A-2)及び成分(B)の担体(C)への担持は、以下の様に行うのが好ましい。

一つは、予め成分(A-1)と成分(A-2)を予備接触させた後、成分(B)が担持された担体(C)に接触させる方法であり、もう一つは、先ず成分(A-1) [あるいは成分(A-2)] を成分(B)が担持された担体(C)に接触させた後、次いで成分(A-2) [あるいは成分(A-1)] をこの成分(A-1) [あるいは成分(A-2)] 及び成分(B)が担持された担体(C)に接触させる方法である。特に好ましくは、前者の、予め成分(A-1)と成分(A-2)を予備接触させた後、成分(B)が担持された担体(C)に接触させる方法である。

## 【0165】

具体的には、成分(A-1)と成分(A-2)を任意の比率で不活性炭化水素系溶媒中に溶解させ、次いで成分(B)が担持された担体(C)に不活性炭化水素系溶媒中で接触させることにより成分(A-1)、成分(A-2)及び成分(B)を担体(C)へ担持させる方法である。

担持に用いる不活性炭化水素溶媒としては具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができる。成分(A-1)と成分(A-2)の予備接触時間は、通常0～5時間、好ましくは0～1時間、特に好ましくは0～20分であり、その後の成分(B)が担持された担体(C)に接触させる時間は、通常0～24時間、好ましくは0～5時間、特に好ましくは0～2時間である。これらの担持操作は、通常-50～200℃、好ましくは-50～50℃、特に好ましくは

0～40℃で行われる。成分(A-1)と成分(A-2)は、製造したいポリオレフィンの分子量及び分子量分布から任意に決定でき、その成分(A-1)と成分(A-2)の成分比 $[(A-1)/(A-2)]$ は、成分(A-1)と成分(A-2)のそれぞれのオレフィン重合活性から求めることができる。 $[(A-1)/(A-2)]$ は、通常0.03～30、好ましくは、0.06～15である。なお、担体(C)に担持された成分(A-1)及び成分(A-2)中の全遷移金属原子(M)は、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP分析法)により求めることができる。

#### 【0166】

成分(B-1)は、成分(B-1)と、成分(A-1)及び成分(A-2)中の全遷移金属原子(M)とのモル比 $[(B-1)/M]$ が、通常0.01～100000、好ましくは0.05～50000となるような量で用いられる。成分(B-2)は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と、成分(A-1)及び成分(A-2)中の全遷移金属原子(M)とのモル比 $[(B-2)/M]$ が、通常10～500000、好ましくは20～100000となるような量で用いられる。成分(B-3)は、成分(B-3)と、成分(A-1)及び成分(A-2)中の全遷移金属原子(M)とのモル比 $[(B-3)/M]$ が、通常1～10、好ましくは1～5となるような量で用いられる。

#### 【0167】

成分(D)は、成分(B)が成分(B-1)の場合には、モル比 $[(D)/(B-1)]$ が通常0.01～10、好ましくは0.1～5となるような量で、成分(B)が成分(B-2)の場合には、モル比 $[(D)/(B-2)]$ が通常0.001～2、好ましくは0.005～1となるような量で、成分(B)が成分(B-3)の場合には、モル比 $[(D)/(B-3)]$ が通常0.01～10、好ましくは0.1～5となるような量で用いられる。

#### 【0168】

本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

## 【0169】

本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。

液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

## 【0170】

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分（A-1）及び（A-2）は、反応容積1リットル当り、通常 $10^{-12}$ ～ $10^{-1}$ モル、好ましくは $10^{-8}$ ～ $10^{-2}$ モルになるような量で用いられ、必要に応じて上述の特定の有機化合物成分（D）を含むこともできる。

## 【0171】

また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常 $-50 \sim +200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 170^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $60 \sim 170^{\circ}\text{C}$ の範囲である。重合圧力は、通常、常圧 $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

## 【0172】

得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する成分（B）の違いにより調節することもできる。

## 【0173】

このようなオレフィン重合用触媒により重合することができるオレフィンとしては、炭素原子数が $2 \sim 30$ 、好ましくは $2 \sim 20$ の直鎖状または分岐状の $\alpha$ -

オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素原子数が3～30、好ましくは5～20の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；

極性モノマー、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジル類；フッ化ビニル、塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニルなどのハロゲン化オレフィン類などを挙げることができる。

#### 【0174】

また、オレフィンとして、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなどを用いることもできる。ジエンまたはポリエンとしては、炭素原子数が4～30、好ましくは4～20であり二個以上の二重結合を有する環状又は鎖状の化合物が用いられる。具体的には、ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニ



ルノルボルネン、ジシクロペンタジエン；7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン；

#### 【0175】

さらに、オレフィンとして、芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどが挙げられる。これらのオレフィンは、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0176】

##### 【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、本実施例において、極限粘度 $[\eta]$ は135℃デカリン中で、エチレン／ヘキセン共重合体中のヘキセン含量はFT-IR (SHIMAZU FTIR-8200D)を用い、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)、数平均分子量(M<sub>n</sub>)及び低分子量成分と高分子量成分のポリマーブレンド比(B.R.)はGPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により、固体成分及び固体触媒成分中のZr濃度、Al濃度は誘導結合プラズマ発光分析法(ICP分析法)により決定した。

また、本実施例及び比較例で用いた第4族遷移金属化合物(A-1)および(A-2)は、既述の方法によって合成した。

#### 【0177】

##### [固体成分(E)の調製]

窒素流通下、150℃で5時間乾燥したシリカ(旭硝子社製)30gを466mlのトルエンに懸濁した後、メチルアルモキサンのトルエン溶液(A1原子換算で3.08mmol/ml)134.3mlを25℃で30分かけて滴下した

。滴下終了後、30分かけて114℃まで昇温し、その温度で4時間反応させた。その後60℃まで降温し、上澄み液をデカンテーションにより除去した。このようにして得られた固体成分をトルエンで3回洗浄した後、トルエンを加え、固体成分(E)のトルエンスラリーを調製した。得られた固体成分(E)の一部を採取し、濃度を調べたところ、スラリー濃度; 0.1189 g/ml、Al濃度; 0.8377 mmol/mlであった。

**【 0 1 7 8 】**

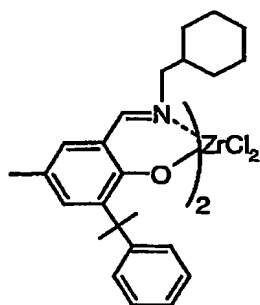
〔实施例 1〕

### 〔固体触媒成分（F）の調製〕

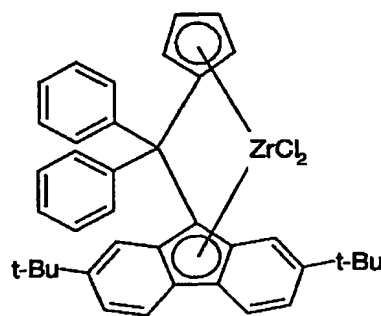
窒素置換した300mlのガラス製フラスコにトルエン71.05mlを入れ、攪拌下、上記で調製した固体成分(E)のトルエンスラリー8.95ml(固体部換算で1.06g)を装入した。次に、下記の化合物(1)0.0165mmol及び下記の化合物(2)0.0135mmolを含むトルエン溶液20.0mlを15分かけて滴下し、室温で1時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘプタンで3回洗浄し、ヘプタン100mlを加えて固体触媒成分(F)のヘプタンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分(F)のヘプタンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr濃度; 0.000201mmol/ml、Al濃度; 0.0615mmol/mlであった。

【0 1 7 9】

【化3 3】



化合物(1)



化合物(2)

【0180】

## [重合]

充分に窒素置換した SUS 製 1 リットルオートクレーブに、室温でヘプタン 500 ml を装入し、エチレンで液相および気相を飽和させた。その後、1-ヘキセンを 3 ml、トリイソブチルアルミニウム（東ソーファインケム社製）のヘプタン溶液（アルミニウム原子換算 0.5 mmol/ml）を 1.0 ml、固体触媒成分（F）0.746 ml（ジルコニウム換算 0.00015 mmol）加え、80℃に昇温し、全圧が 8 kg/cm<sup>2</sup>-G になるようエチレン/水素混合ガス（水素濃度：0.06 mol%）を供給しながら、3 時間重合を行った。重合の停止は少量のメタノールを添加することにより行った。

得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて 10 時間減圧乾燥した。得られたエチレン/ヘキセン共重合体は、28.5 g であり、ジルコニウム 1 mmol 当たりの重合活性は 190 kg/mol であった。ヘキセン含量は 0.48 mol%、 $[\eta]$  は 3.54 dl/g、 $M_w$ 、 $M_w/M_n$ 、B.R. はそれぞれ 235000、15.25、53:47 であった。

## 【0181】

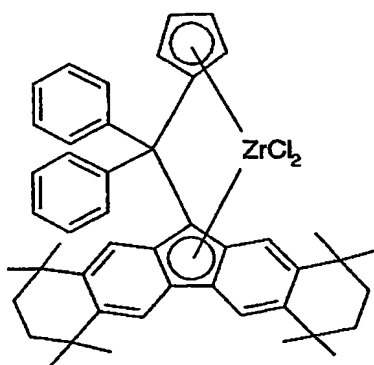
## [実施例 2]

## [固体触媒成分（G）の調製]

窒素置換した 300 ml のガラス製フラスコにトルエン 35.52 ml を入れ、攪拌下、上記で調製した固体成分（E）のトルエンスラリー 4.48 ml（固体部換算で 0.533 g）を装入した。次に、上記実施例 1 で使用した化合物（1）0.0128 mmol 及び下記の化合物（3）0.0022 mmol を含むトルエン溶液 10.0 ml を 15 分かけて滴下し、室温で 1 時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘプタンで 3 回洗浄し、ヘプタン 100 ml を加えて固体触媒成分（G）のヘプタンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分（G）のヘプタンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr 濃度；0.000105 mmol/ml、Al 濃度；0.0328 mmol/ml であった。

## 【0182】

## 【化34】



化合物(3)

## 【0183】

## [重合]

十分に窒素置換したSUS製1リットルオートクレーブに、室温でヘプタン500mlを装入し、エチレンで液相および気相を飽和させた。その後、1-ヘキセンを3ml、トリイソブチルアルミニウム（東ソーファインケム社製）のヘプタン溶液（アルミニウム原子換算0.5mmol/ml）を1.0ml、固体触媒成分（G）0.762ml（ジルコニウム換算0.00008mmol）加え、80℃に昇温し、全圧が8kg/cm<sup>2</sup>-Gになるようエチレン/水素混合ガス（水素濃度：0.06mol%）を供給しながら、3時間重合を行った。重合の停止は少量のメタノールを添加することにより行った。

得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて10時間減圧乾燥した。得られたエチレン/ヘキセン共重合体は、18.7gであり、ジルコニウム1mmol当たりの重合活性は234kg/molであった。ヘキセン含量は0.32mol%、 $[\eta]$ は3.39dl/g、Mw、Mw/Mn、B.R.はそれぞれ240000、15.91、54:46であった。

## 【0184】

## [実施例3]

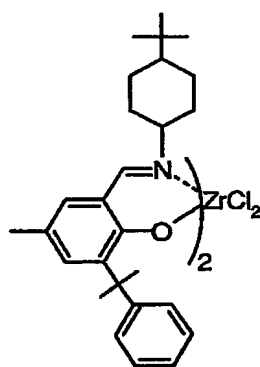
## [固体触媒成分（H）の調製]

窒素置換した300mlのガラス製フラスコにトルエン35.52mlを入れ、攪拌下、上記で調製した固体成分（E）のトルエンスラリー4.48ml（固体部換算で0.533g）を装入した。次に、下記の化合物（4）0.0116

mmol 及び上記実施例 2 で使用した化合物 (3) 0.0034 mmol を含むトルエン溶液 10.0 ml を 15 分かけて滴下し、室温で 1 時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘプタンで 3 回洗浄し、ヘプタン 100 ml を加えて固体触媒成分 (H) のヘプタンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分 (H) のヘプタンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr 濃度; 0.000110 mmol/ml、Al 濃度; 0.0280 mmol/ml であった。

【0185】

【化 35】



化合物(4)

【0186】

[重合]

十分に窒素置換した SUS 製 1 リットルオートクレーブに、室温でヘプタン 500 ml を装入し、エチレンで液相および気相を飽和させた。その後、1-ヘキセンを 3 ml、トリイソブチルアルミニウム (東ソーファインケム社製) のヘプタン溶液 (アルミニウム原子換算 0.5 mmol/ml) を 1.0 ml、固体触媒成分 (H) 0.455 ml (ジルコニウム換算 0.00005 mmol) 加え、80℃に昇温し、全圧が 8 kg/cm<sup>2</sup>-G になるようエチレン/水素混合ガス (水素濃度: 0.06 mol%) を供給しながら、3 時間重合を行った。重合の停止は少量のメタノールを添加することにより行った。

得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて 10 時間減圧乾燥した。得られたエチレン/ヘキセン共重合体は、22.6 g であり、ジルコニウム 1 mmol 当たりの重合活性は 452 kg/mol であった。ヘキセン含量は 0

． 67 mol %、 $[\eta]$  は 3.89 dl/g、 $M_w$ 、 $M_w/M_n$ 、B.R. はそれぞれ 207000、18.64、56:44 であった。

#### 【0187】

##### 〔実施例 4〕

##### 〔固体触媒成分 (J) の調製〕

窒素置換した 300 ml のガラス製フラスコにトルエン 35.52 ml を入れ、攪拌下、上記で調製した固体成分 (E) のトルエンスラリー 4.48 ml (固体部換算で 0.533 g) を装入した。次に、上記実施例 3 で使用した化合物 (4) 0.006 mmol 及び上記実施例 2 で使用した化合物 (3) 0.009 mmol を含むトルエン溶液 10.0 ml を 15 分かけて滴下し、室温で 1 時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘプタンで 3 回洗浄し、ヘプタン 100 ml を加えて固体触媒成分 (J) のヘプタンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分 (J) のヘプタンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr 濃度; 0.000121 mmol/ml、Al 濃度; 0.0307 mmol/ml であった。

#### 【0188】

##### 〔重合〕

十分に窒素置換した SUS 製 1 リットルオートクレーブに、室温でヘプタン 500 ml を装入し、エチレンで液相および気相を飽和させた。その後、1-ヘキセンを 3 ml、トリイソブチルアルミニウム (東ソーファインケム社製) のヘプタン溶液 (アルミニウム原子換算 0.5 mmol/ml) を 1.0 ml、固体触媒成分 (J) 0.207 ml (ジルコニウム換算 0.000025 mmol) 加え、80℃に昇温し、全圧が 8 kg/cm<sup>2</sup>-G になるようエチレンを供給しながら、3 時間重合を行った。重合の停止は少量のメタノールを添加することにより行った。

得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて 10 時間減圧乾燥した。得られたエチレン/ヘキセン共重合体は、30.2 g であり、ジルコニウム 1 mmol 当たりの重合活性は 1210 kg/mol であった。ヘキセン含量は 0.85 mol %、 $[\eta]$  は 3.10 dl/g、 $M_w$ 、 $M_w/M_n$ 、B.R. はそ

れぞれ 337000、12.39、41:59 であった。

# 【0189】

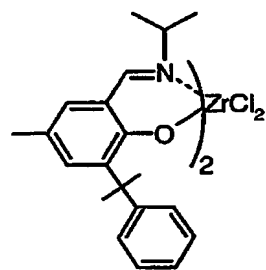
## 〔実施例 5〕

### 〔固体触媒成分 (K) の調製〕

窒素置換した 300 ml のガラス製フラスコにトルエン 35.52 ml を入れ、攪拌下、上記で調製した固体成分 (E) のトルエンスラリー 4.48 ml (固体部換算で 0.533 g) を装入した。次に、下記の化合物 (5) 0.00975 mmol 及び上記実施例 2 で使用した化合物 (3) 0.00525 mmol を含むトルエン溶液 10.0 ml を 15 分かけて滴下し、室温で 1 時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘプタンで 3 回洗浄し、ヘプタン 100 ml を加えて固体触媒成分 (K) のヘプタンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分 (K) のヘプタンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr 濃度; 0.000117 mmol/ml、Al 濃度; 0.0321 mmol/ml であった。

# 【0190】

## 【化 36】



化合物(5)

# 【0191】

## 〔重合〕

十分に窒素置換した SUS 製 1 リットルオートクレープに、室温でヘプタン 500 ml を装入し、エチレンで液相および気相を飽和させた。その後、1-ヘキセンを 3 ml、トリイソブチルアルミニウム (東ソーファインケム社製) のヘプタン溶液 (アルミニウム原子換算 0.5 mmol/ml) を 1.0 ml、固体触媒成分 (K) 0.214 ml (ジルコニウム換算 0.000025 mmol) 加え

、80℃に昇温し、全圧が8 kg/cm<sup>2</sup>-G になるようエチレン/水素混合ガス（水素濃度：0.06 mol%）を供給しながら、3時間重合を行った。重合の停止は少量のメタノールを添加することにより行った。

得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて10時間減圧乾燥した。得られたエチレン/ヘキセン共重合体は、14.0 gであり、ジルコニウム1 mmol当たりの重合活性は560 kg/molであった。ヘキセン含量は0.60 mol%、 $[\eta]$ は4.01 dl/g、Mw、Mw/Mn、B.R.はそれぞれ189000、12.68、43:57であった。

### 【0192】

#### 〔実施例6〕

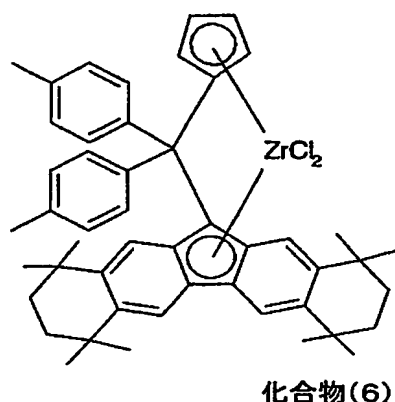
#### 〔固体触媒成分（L）の調製〕

窒素置換した300 mlのガラス製フラスコにトルエン35.52 mlを入れ、攪拌下、上記で調製した固体成分（E）のトルエンスラリー4.48 ml（固体部換算で0.533 g）を装入した。次に、上記実施例5で使用した化合物（5）0.0105 mmol及び下記の化合物（6）0.0045 mmolを含むトルエン溶液10.0 mlを15分かけて滴下し、室温で1時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘプタンで3回洗浄し、ヘプタン100 mlを加えて固体触媒成分（L）のヘプタンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分（L）のヘプタンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr濃度；0.000120 mmol/ml、Al濃度；0.0324 mmol/mlであった。

### 【0193】



## 【化 37】



## 【0194】

## 〔重合〕

十分に窒素置換した SUS 製 1 リットルオートクレープに、室温でヘプタン 500 ml を装入し、エチレンで液相および気相を飽和させた。その後、1-ヘキセンを 3 ml、トリイソブチルアルミニウム（東ソーファインケム社製）のヘプタン溶液（アルミニウム原子換算 0.5 mmol/ml）を 1.0 ml、固体触媒成分（L）0.208 ml（ジルコニウム換算 0.000025 mmol）加え、80℃に昇温し、全圧が 8 kg/cm<sup>2</sup>-G になるようエチレン/水素混合ガス（水素濃度：0.06 mol%）を供給しながら、3 時間重合を行った。重合の停止は少量のメタノールを添加することにより行った。

得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて 10 時間減圧乾燥した。得られたエチレン/ヘキセン共重合体は、14.6 g であり、ジルコニウム 1 mmol 当たりの重合活性は 584 kg/mol であった。ヘキセン含量は 0.55 mol%、 $[\eta]$  は 4.34 dl/g、Mw、Mw/Mn、B.R. はそれぞれ 234000、24.67、41:59 であった。

## 【0195】

## 〔実施例 7〕

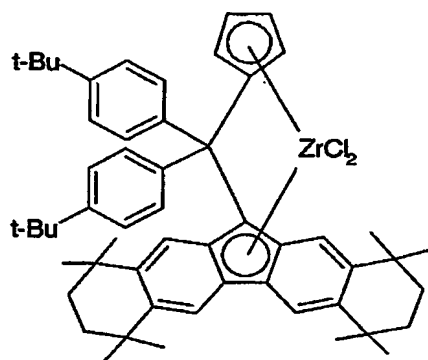
## 〔固体触媒成分（M）の調製〕

窒素置換した 300 ml のガラス製フラスコにトルエン 35.52 ml を入れ、攪拌下、上記で調製した固体成分（E）のトルエンスラリー 4.48 ml（固

体部換算で 0.533 g) を装入した。次に、上記実施例 5 で使用した化合物 (5) 0.0105 mmol 及び下記の化合物 (7) 0.0045 mmol を含むトルエン溶液 10.0 ml を 15 分かけて滴下し、室温で 1 時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘプタンで 3 回洗浄し、ヘプタン 100 ml を加えて固体触媒成分 (M) のヘプタンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分 (M) のヘプタンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr 濃度; 0.000125 mmol/ml、Al 濃度; 0.0317 mmol/ml であった。

【0196】

【化 38】



化合物(7)

【0197】

[重合]

十分に窒素置換した SUS 製 1 リットルオートクレープに、室温でヘプタン 500 ml を装入し、エチレンで液相および気相を飽和させた。その後、1-ヘキセンを 3 ml、トリイソブチルアルミニウム (東ソーファインケム社製) のヘプタン溶液 (アルミニウム原子換算 0.5 mmol/ml) を 1.0 ml、固体触媒成分 (M) 0.200 ml (ジルコニウム換算 0.000025 mmol) 加え、80℃に昇温し、全圧が 8 kg/cm<sup>2</sup>-G になるようエチレン/水素混合ガス (水素濃度: 0.06 mol%) を供給しながら、3 時間重合を行った。重合の停止は少量のメタノールを添加することにより行った。

得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて 10 時間減圧乾燥した。得られたエチレン/ヘキセン共重合体は、16.0 g であり、ジルコニウム 1

mmol 当たりの重合活性は  $640 \text{ kg/mol}$  であった。ヘキセン含量は  $0.58 \text{ mol\%}$ 、 $[\eta]$  は  $3.87 \text{ dl/g}$ 、 $M_w$ 、 $M_w/M_n$ 、B.R. はそれぞれ  $264000$ 、 $29.06$ 、 $45:55$  であった。

#### 【0198】

##### 〔比較例 1〕

##### 〔固体触媒成分 (N) の調製〕

窒素置換した  $300 \text{ ml}$  のガラス製フラスコにトルエン  $71.05 \text{ ml}$  を入れ、攪拌下、上記で調製した固体成分 (E) のトルエンスラリー  $8.95 \text{ ml}$  (固体部換算で  $1.06 \text{ g}$ ) を装入した。次に、上記実施例 1 で使用した化合物 (1)  $0.03 \text{ mmol}$  を含むトルエン溶液  $20.0 \text{ ml}$  を  $15$  分かけて滴下し、室温で  $1$  時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘプタンで  $3$  回洗浄し、ヘプタン  $100 \text{ ml}$  を加えて固体触媒成分 (N) のヘプタンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分 (N) のヘプタンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr 濃度;  $0.000270 \text{ mmol/ml}$ 、Al 濃度;  $0.0689 \text{ mmol/ml}$  であった。

#### 【0199】

##### 〔重合〕

十分に窒素置換した SUS 製  $1$  リットルオートクレーブに、室温でヘプタン  $500 \text{ ml}$  を装入し、エチレンで液相および気相を飽和させた。その後、トリイソブチルアルミニウム (東ソーファインケム社製) のヘプタン溶液 (アルミニウム原子換算  $0.5 \text{ mmol/ml}$ ) を  $0.5 \text{ ml}$ 、固体触媒成分 (N)  $1.11 \text{ ml}$  (ジルコニウム換算  $0.003 \text{ mmol}$ ) 加え、 $80^\circ\text{C}$  に昇温し、全圧が  $8 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$  になるようエチレン/水素混合ガス (水素濃度:  $2.53 \text{ mol\%}$ ) を供給しながら、 $107$  分間重合を行った。重合後、脱圧し、窒素置換を行い用いたエチレン/水素混合ガスを除去した。

この SUS 製  $1$  リットルオートクレーブにトリイソブチルアルミニウム (東ソーファインケム社製) のヘプタン溶液 (アルミニウム原子換算  $0.5 \text{ mmol/ml}$ ) を  $0.5 \text{ ml}$ 、 $1$ -ヘキセン  $5 \text{ ml}$  を装入し、全圧が  $8 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$  になるようエチレン/水素混合ガス (水素濃度:  $0.0305 \text{ mol\%}$ ) を供給し

た後、80℃で17分間再度重合した。重合の停止は少量のメタノールを添加することにより行った。

得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて10時間減圧乾燥した。得られたエチレン／ヘキセン共重合体は、100.4gであり、ジルコニウム1mmol当たりの重合活性は33kg/molであった。ヘキセン含量は0.67mol%、 $[\eta]$ は4.11dl/g、 $M_w$ 、 $M_w/M_n$ 、B.R.はそれぞれ299000、32.68、54:46であった。

#### 【0200】

##### 【発明の効果】

本発明に係るオレフィン重合触媒および重合方法は、従来、多段重合で製造される高密度ポリエチレンなどの二峰性あるいは多峰性のポリオレフィンを単段重合で、かつ高い重合活性で製造することができる。

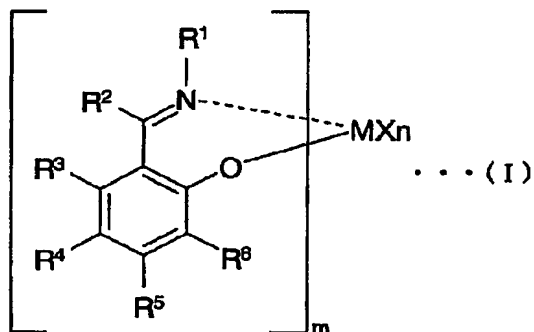
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 これまで多段重合で得られていた多峰性 (multi-modal) のポリオレフィンを単段でしかも高活性で製造できるオレフィン重合用触媒および該オレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供すること。

【解決手段】 (A-1) 下記一般式 (I) で表される第4族遷移金属化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、(A-2) 配位子としてシクロペンタジエニル骨格を有する第4族遷移金属化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、並びに (B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (B-3) 遷移金属化合物 (A-1)、(A-2) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物が (C) 固体状担体に担持されていることを特徴とするオレフィン重合触媒。

【化1】



(式中、Mは周期律表第4族遷移金属原子、mは1~4の整数、R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基等を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基等を示し、nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【選択図】 なし

特願 2003-141246

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日

1997年10月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名

三井化学株式会社

2. 変更年月日

2003年11月 4日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目5番2号

氏 名

三井化学株式会社

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**